Institut für Chemie und Biochemie
der Freien Universität Berlin

Organische Chemie II, Teil 2	Datum: 15.02.2013 *Date:*
Verfasser *Author*: C. C. Tzschucke	
Höchstpunktzahl / *Max. of points* 200	
Mindestpunktzahl / *Min of points* 100	

Seite/Assistent	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Punkte																

Summe:	

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:
Please fill out the following form:

Nachname: *Last name:* +----------+ Vorname: *First name:* +----------+ Matrikelnr. / *Enrolment no.*: +----------+	Fachrichtung *Subject*: ( ) Biochemie ( ) Chemie ( ) Biologie ( ) Lehramt Chemie

Bitte beachten Sie die folgenden Dinge:
Please watch the following things:

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!
  Use only those sheets of paper handed out to you for your answers.
- Verwenden Sie keinen Bleistift, keinen Rotstift und keine Korrekturflüssigkeiten!
  Do not use a pencil or red pen and do not use correction fluids!
- Heftung bitte nicht öffnen! Bei der Abgabe der Klausur müssen alle Blätter wieder abgegeben werden. Klausuren gelten erst dann als abgegeben, wenn sie sich in sicherem Gewahrsam des Assistenten befinden.
  Do not unstaple the sheets! All sheets of paper have to be returned. Your test is needed to be in safe keeping by the assistant to be counted as "returned".

Ein Recht auf Klausureinsicht/Reklamation der Korrektur gibt es nur zum angekündigten Temin! Ein Nachholen der Klausureinsicht ist nur möglich, wenn

- **ein unverschuldeter Hinderungsgrund vorliegt und**
- **dieser vor dem Einsichtnahmetermin persönlich, telefonisch oder per Mail angezeigt wird.**

Aufgabe 1 **12 Punkte**

a) Geben sie für die folgenden Bindungen jeweils Bindungsenergie und Bindungslänge an. Einheiten nicht vergessen!

C–C C–O

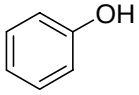
C–H C=O

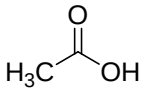
b) Schätzen Sie Reaktionsenthalpie der Aldol-Reaktion von Acetaldehyd ab. Zeigen Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg. Vorzeichen beachten!
Bindungsenergie O–H ca. 110 kcal/mol

Aufgabe 2 **4 Punkte**

Geben Sie die pK_a-Werte der folgenden Verbindungen an.

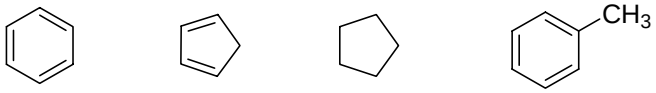
H_2O $NH_4^{\oplus}$





Aufgabe 3 **4 Punkte**

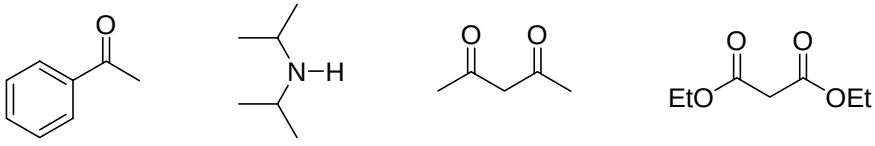
a) Ordnen Sie die Verbindungen **A**-**D** nach steigender Acidität.



A **B** **C** **D**

< < <

b) Ordnen Sie die Verbindungen **E**-**H** nach steigender Acidität.



E **F** **G** **H**

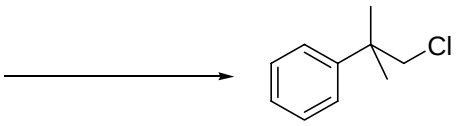
< < <

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

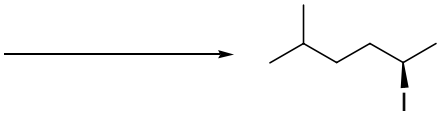
Aufgabe 4 **insgesamt 12 Punkte**

Wie können Sie die folgenden Verbindungen aus einer nichthalogenierten Verbindung einfach darstellen? Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Reagenzien und Reaktionsbedingungen. Beachten Sie wo nötig die Stereochemie

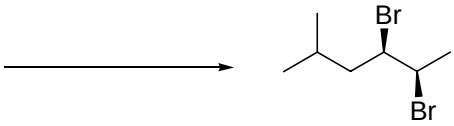
a) 2 Punkte



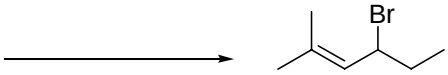
b) 2 Punkte



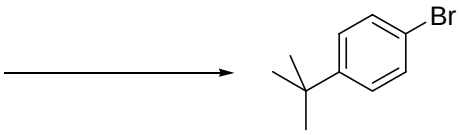
c) 2 Punkte



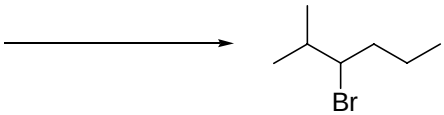
d) 2 Punkte



e) 2 Punkte

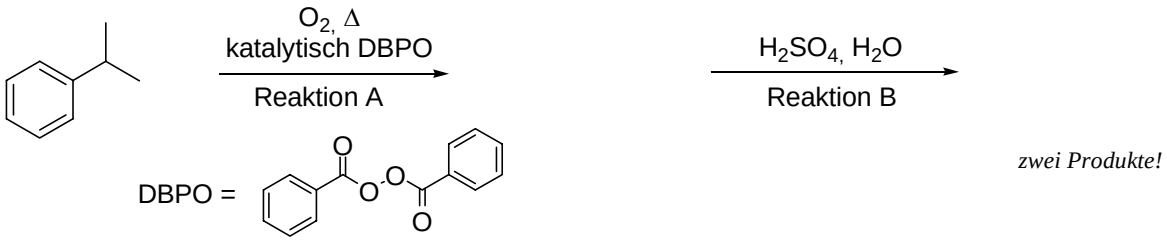


f) 2 Punkte



Aufgabe 5 **insgesamt 17 Punkte**

Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an. Formulieren sie für beide Reaktionen den *vollständigen* Mechanismus.



zwei Produkte!

a) Mechanismus Reaktion A 8 Punkte

b) Mechanismus Reaktion B 6 Punkte

c) Wozu wird das aromatische Produkt der Reaktionsfolge hauptsächlich verwendet? 1 Punkt

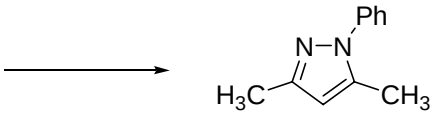
d) Wie wird das Edukt von Reaktion A technisch dargestellt? 2 Punkte

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

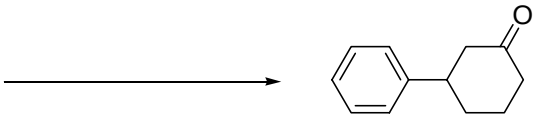
Aufgabe 6 **insgesamt 10 Punkte**

Geben Sie für die folgenden Verbindungen geeignete einstufige Darstellungsverfahren an (keine reine Umwandlung funktioneller Gruppen!). Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Reagenzien und Reaktionsbedingungen.Beachten Sie wo nötig die Stereochemie.

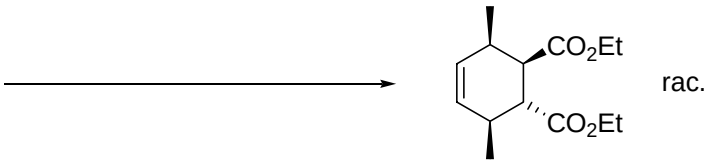
a) 2 Punkte



b) 2 Punkte

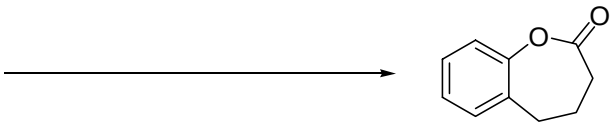


c) 2 Punkte

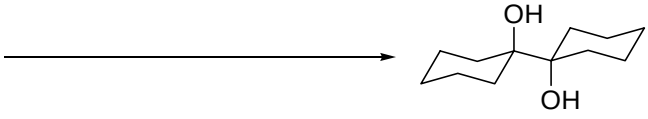


rac.

d) 2 Punkte



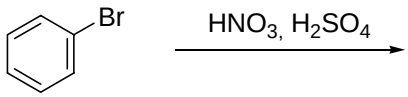
e) 2 Punkte



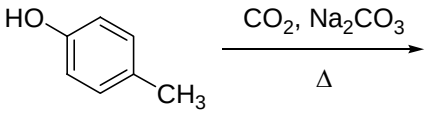
Aufgabe 7 **insgesamt 9 Punkte**

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

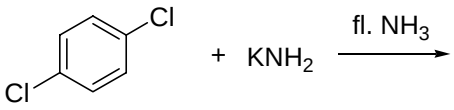
a) 1 Punkt



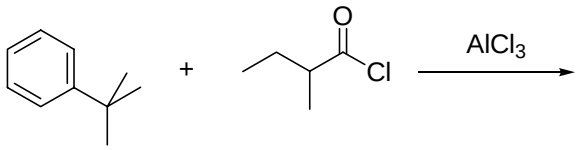
b) 1 Punkt



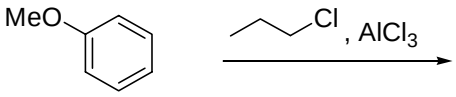
c) 1 Punkt



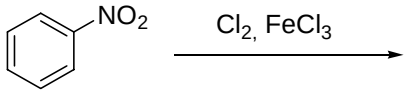
d) 1 Punkt



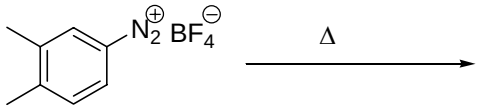
e) 1 Punkt



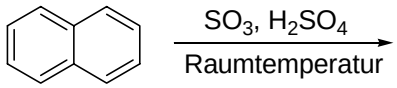
f) 1 Punkt



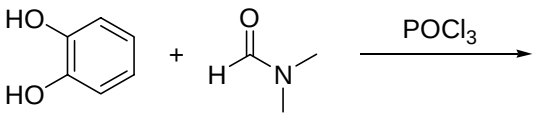
g) 1 Punkt



h) 1 Punkt



i) 1 Punkt

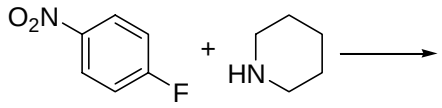


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

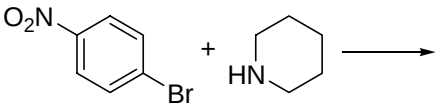
Aufgabe 8 **insgesamt 14 Punkte**

a) Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an und formulieren Sie den vollständigen Mechanismus der Reaktion. 3 Punkte

A



B

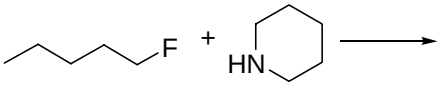


b) Welche Reaktion läuft schneller ab? Begründen Sie! 3 Punkte

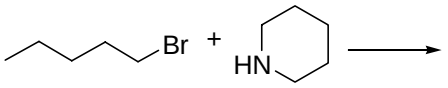
c) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich? 1 Punkt

d) Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an und formulieren Sie den vollständigen Mechanismus der Reaktion. 3 Punkte

C



D



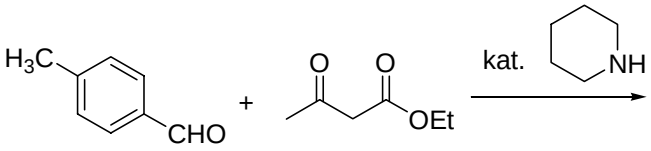
e) Welche Reaktion läuft schneller ab? Begründen Sie! 3 Punkte

f) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich? 1 Punkt

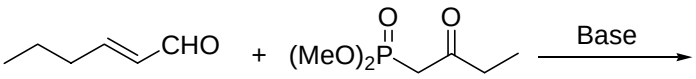
Aufgabe 9 **insgesamt 18 Punkte**

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

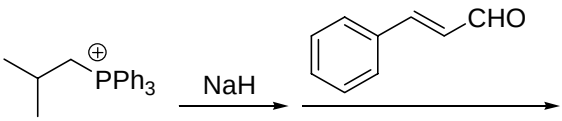
a) 2 Punkte



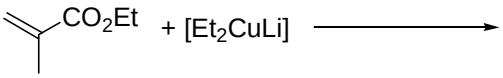
b) 2 Punkte



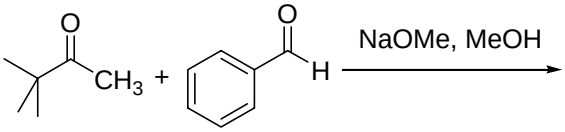
c) 2 Punkte



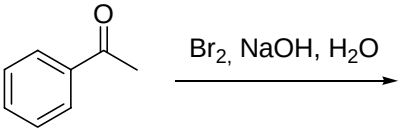
d) 2 Punkte



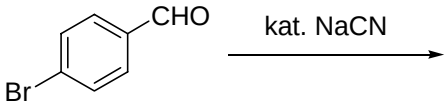
e) 2 Punkte



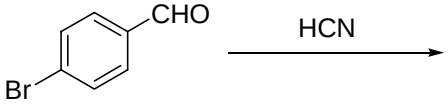
f) 2 Punkte



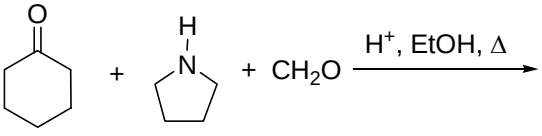
g) 2 Punkte



h) 2 Punkte



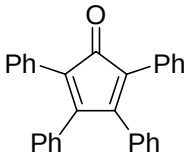
i) 2 Punkte



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

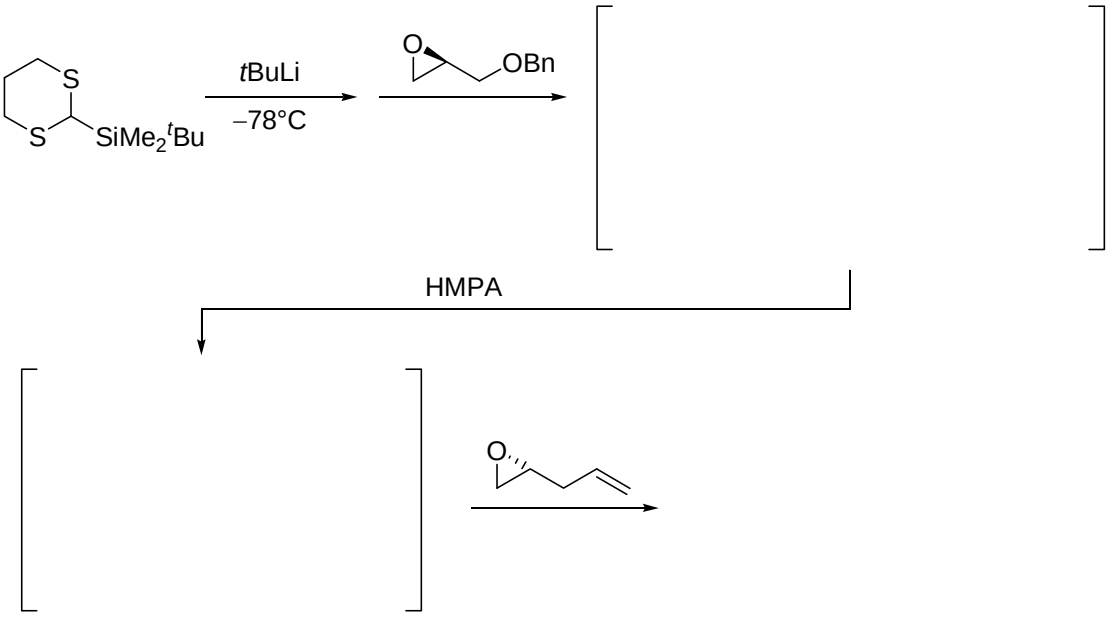
Aufgabe 10 **4 Punkte**

Wie können Sie das gezeigte Cyclopentadienon darstellen? Die beide Edukte haben zwar das gleiche Molekulargewicht nicht jedoch die selbe Summenformel.



Aufgabe 11 **5 Punkte**

Die folgende Reaktionssequenz wird als Eintopfreaktion durchgeführt. Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate und das Endprodukt. HMPA (Hexamethylphophorsäuretriamid) ist ein Komplexbildner, der stark an Lithiumionen bindet. Beachten Sie die Stereochemie.



Aufgabe 12 **6 Punkte**

Ergänzen Sie das fehlende Zwischenprodukt und Endprodukt. Formulieren Sie den Mechanismus der zweiten Reaktion.

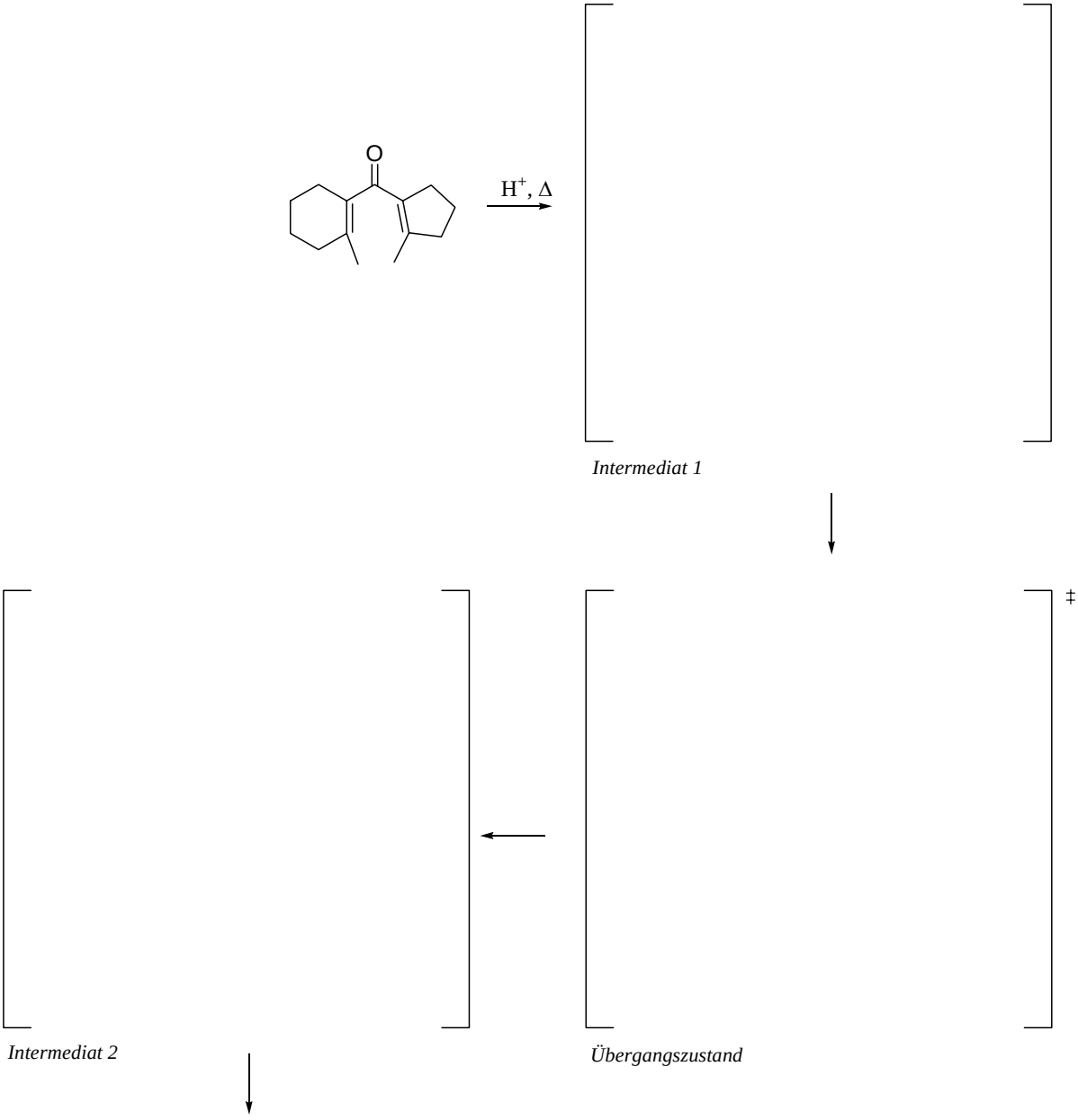
Aufgabe 13 **8 Punkte**

Technisch werden Methylpyridine (Picoline) durch Kondensation von drei Molekülen Acetaldehyd mit Ammoniak und nachfolgende Oxidation dargestellt. Formulieren Sie einen plausiblen Mechanismus für *eines* der möglichen isomeren Produkte.

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

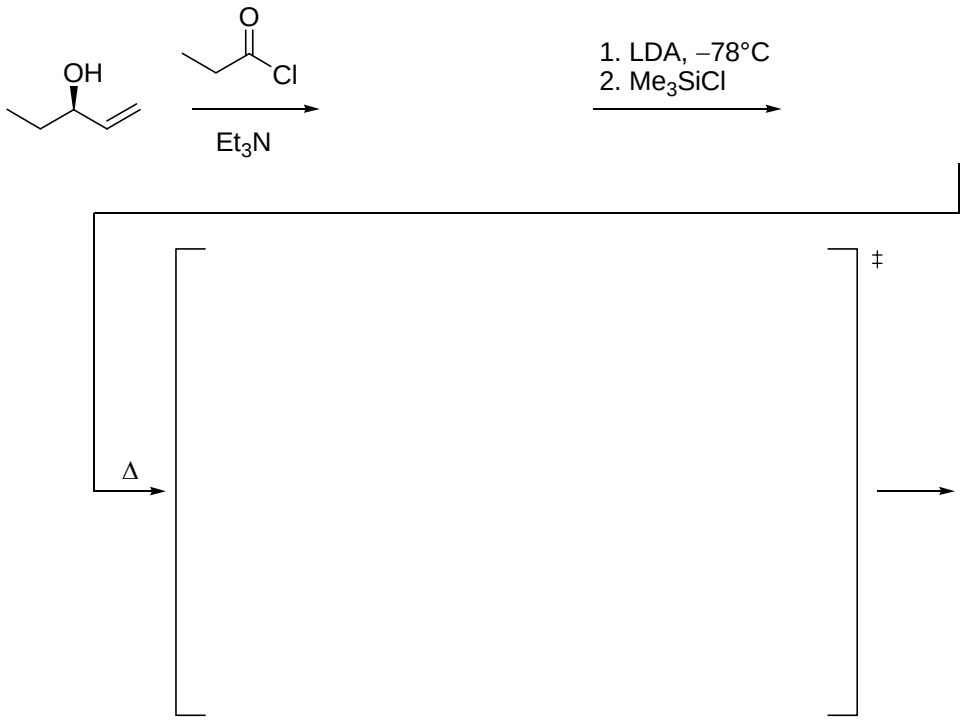
Aufgabe 14 **8 Punkte**

Ergänzen Sie im folgenden Schema die fehlenden Übergangszustände, Intermediate und das Produkt. Begründen Sie durch klare räumlicher Darstellungen und mithilfe einer einfachen Merkregel den stereochemischen Verlauf der Reaktionen.



Aufgabe 15 **8 Punkte**

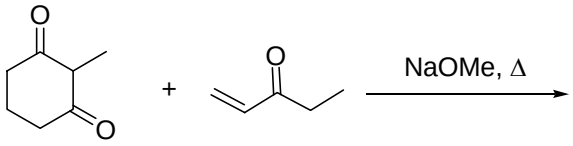
Was ist das Produkt der folgenden Reaktionsfolge? Beachten Sie die Stereochemie. Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate. Zeigen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands der letzten Reaktion deren stereochemischen Verlauf. Um was für eine Reaktion handelt es sich im letzten Schritt



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

Aufgabe 16 **8 Punkte**

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an und formulieren Sie den Mechanismus (die Anzahl Intermediate bzw. Zwischenprodukte ist als Hilfestellung vorgegeben).



Intermediat

Intermediat

Intermediat

Zwischenprodukt

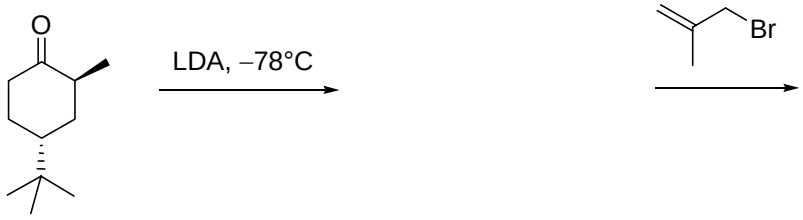
Zwischenprodukt

Intermediat

Intermediat

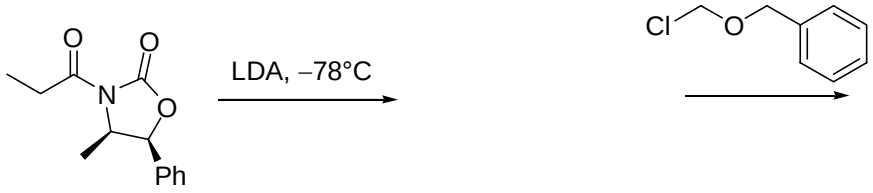
Aufgabe 17 **10 Punkte**

Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionen an. Beachten Sie die Stereochemie. Begründen Sie den *regio*chemischen Verlauf des *ersten* Reaktionsschritts durch geeignete Darstellungen der beiden alternativen Übergangszustände. Begründen Sie den *stereo*chemischen Verlauf des *letzten* Reaktionsschrittes durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands.



Aufgabe 18 **4 Punkte**

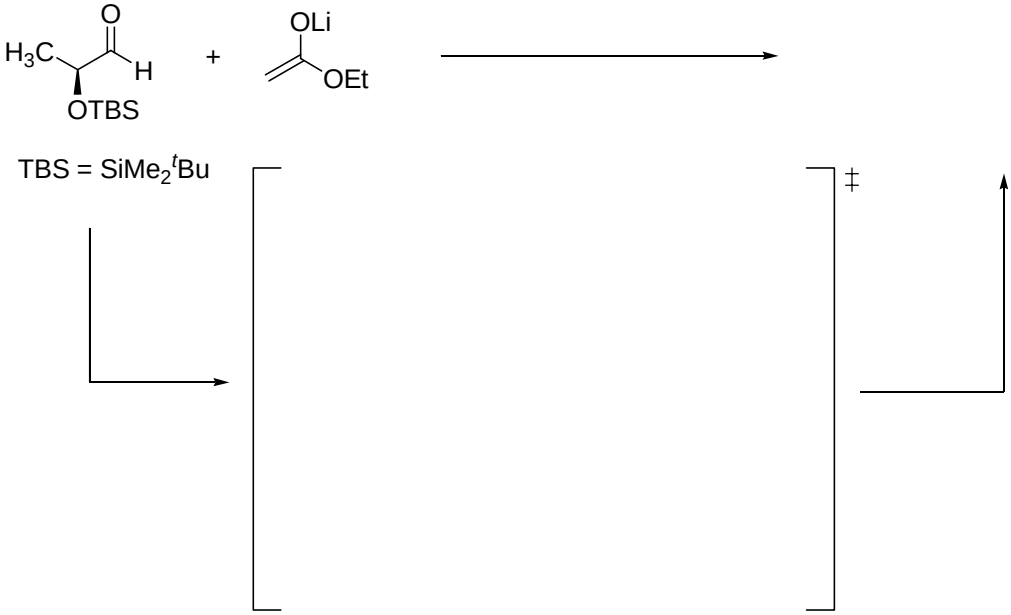
Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionen an. Beachten Sie die Stereochemie.



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

Aufgabe 19 **6 Punkte**

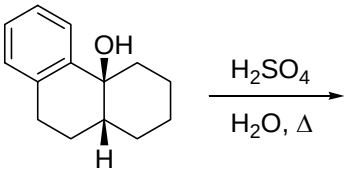
Geben Sie das Hauptprodukt der folgenden Reaktion an. Beachten Sie die Stereochemie. Zeichnen Sie eine klare räumliche Darstellung des Übergangszustands, so dass die Stereoselektivität erkennbar ist. Wie heißt das verwendete stereochemische Modell?



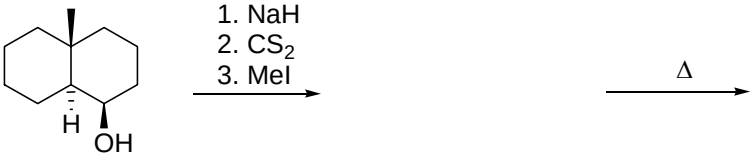
Aufgabe 20 **insgesamt 9 Punkte**

Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionsfolgen an. Begründen Sie kurz die Regiochemie und nennen Sie den Mechanismus der Reaktion.

a)



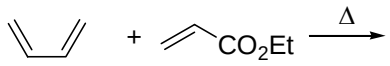
b)

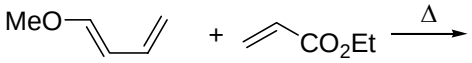


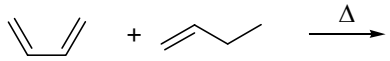
c) *Hinweis:* DBU ist eine nicht-nukleophile Base

Aufgabe 21 **insgesamt 14 Punkte**

a) Geben Sie jeweils die Produkte der folgenden drei Reaktionen an. 4 Punkte

A 

B 

C 

b) Ordnen Sie die Reaktionen nach steigender Reaktionsgeschwindigkeit 1 Punkt

____ < ____ < ____

c) Begründen Sie die Reihenfolge Reaktivität mittels einer geeigneten Grenzorbitalbetrachtung

3 Punkte

d) Wie wirkt sich die Zugabe einer Lewis-Säure auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus? Begründen Sie kurz. 3 Punkte

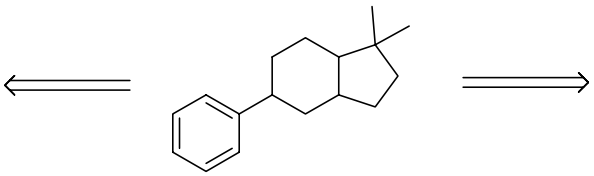
e) Begründen Sie kurz mittels geeigneter Grenzstrukturen die bevorzugte Regioselektivität von Reaktion **B.** 3 Punkte

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

Aufgabe 22 **10 Punkte**

Zeigen Sie zwei verschiedene retrosynthetische Zerlegungen des folgenden Zielmoleküls. Geben Sie zu jedem Synthon ein geeignetes Syntheseäquivalent an. Geben Sie jeweils an, durch welche Reaktionsfolge Ihre Syntheseäquivalente in das Zielmolekül überführt werden können (nur Name der Reaktionen oder Schlüsselreagenzien, keine Stereochemie, keine Mechanismen!).

Synthons:



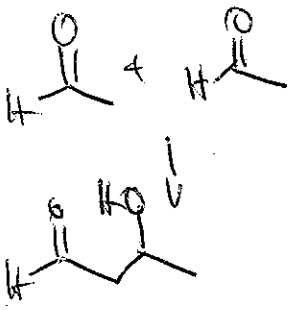
Synthese-äquivalente:

Aufgabe 1 **12 Punkte**

a) Geben sie für die folgenden Bindungen jeweils Bindungsenergie und Bindungslänge an. Einheiten nicht vergessen! ± 5 kcal/mol, ± 0.05 Å. jeder Wert 1 Punkt

C–C	84, 1.54	C–O	88, 1.43
C–H	98, 1.09	C=O	177, 1.21

b) Schätzen Sie Reaktionsenthalpie der Aldol-Reaktion von Acetaldehyd ab. Zeigen Sie die zugehörige Reaktionsgleichung und Ihren Rechenweg. Vorzeichen beachten!
Bindungsenergie O–H ca. 110 kcal/mol



Edukte: 1× C-H, 1× C=O; Produkte: 1× C-C, 1× C-O, 1× O-H
BE = Bindungsenergie s. 1a.

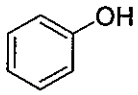
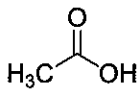
$\Delta H_R = [BE_{C\text{-}H} + BE_{C=O}] - [BE_{C\text{-}C} + BE_{C\text{-}O} + BE_{O\text{-}H}]$
$= 275 \text{ kcal/mol} - 282 \text{ kcal/mol}$
$= -7 \text{ kcal/mol}$

Gleichung 1P, Rechnung 2P, Ergebnis 1P

Aufgabe 2 **4 Punkte**

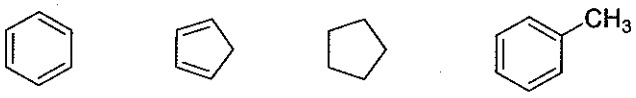
Geben Sie die pK_a-Werte der folgenden Verbindungen an.

H_2O 16 ± 2 $NH_4^{\oplus}$ 9.3 ± 1

 10 ± 1  4.8± 1

Aufgabe 3 **4 Punkte**

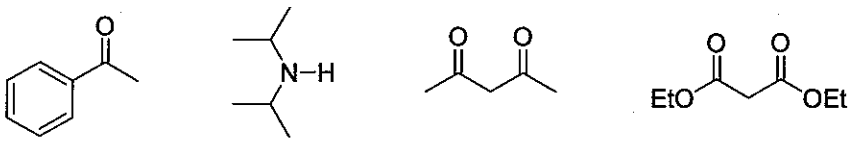
a) Ordnen Sie die Verbindungen **A-D** nach steigender Acidität.



A **B** **C** **D**

C < A < D < B

b) Ordnen Sie die Verbindungen **E-H** nach steigender Acidität.



E **F** **G** **H**

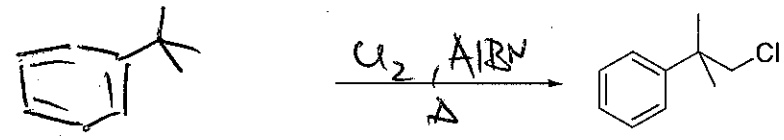
F < E < H < G

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

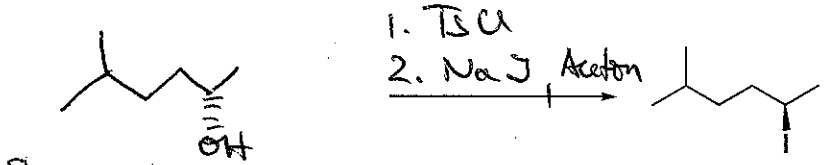
Aufgabe 4 **insgesamt 12 Punkte**

Wie können Sie die folgenden Verbindungen aus einer nichthalogenierten Verbindung einfach darstellen? Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Reagenzien und Reaktionsbedingungen. Beachten Sie wo nötig die Stereochemie

a) 2 Punkte



b) 2 Punkte

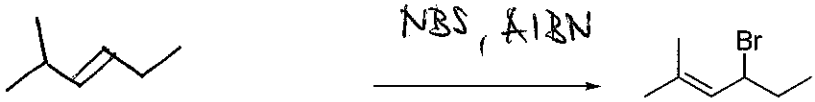


Stereozentrum falsch – 1 P

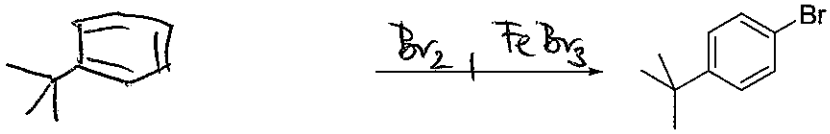
c) 2 Punkte

Doppelbindung falsch: 0 P

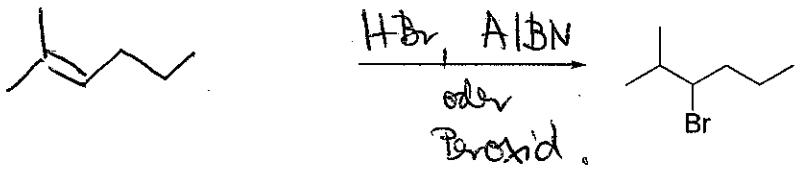
d) 2 Punkte



e) 2 Punkte

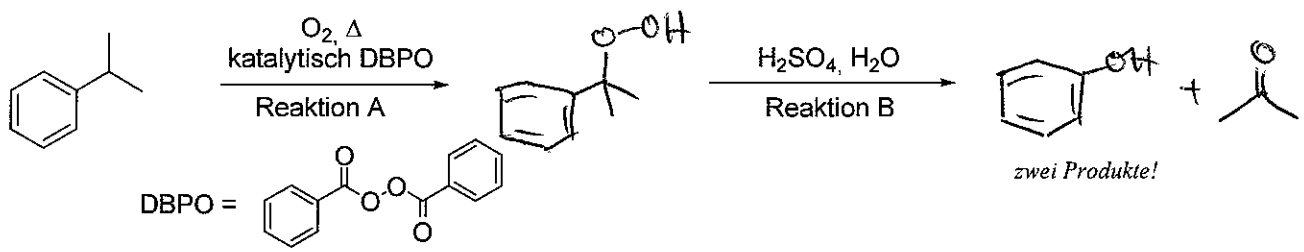


f) 2 Punkte

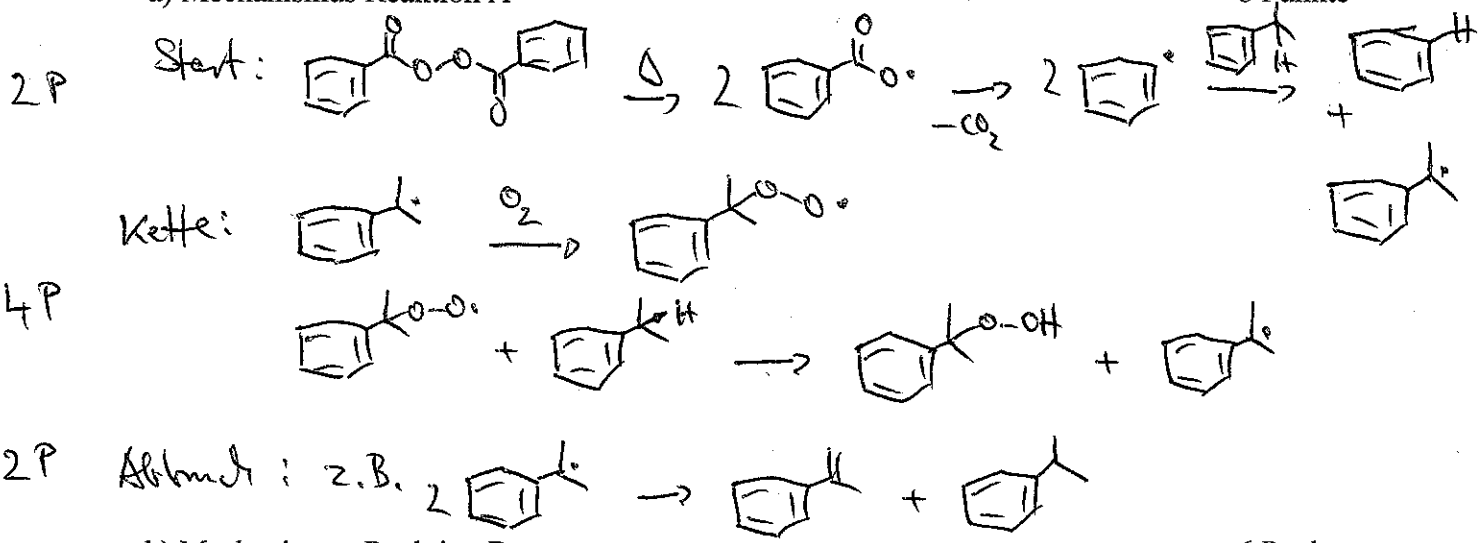


Aufgabe 5 **insgesamt 17 Punkte**

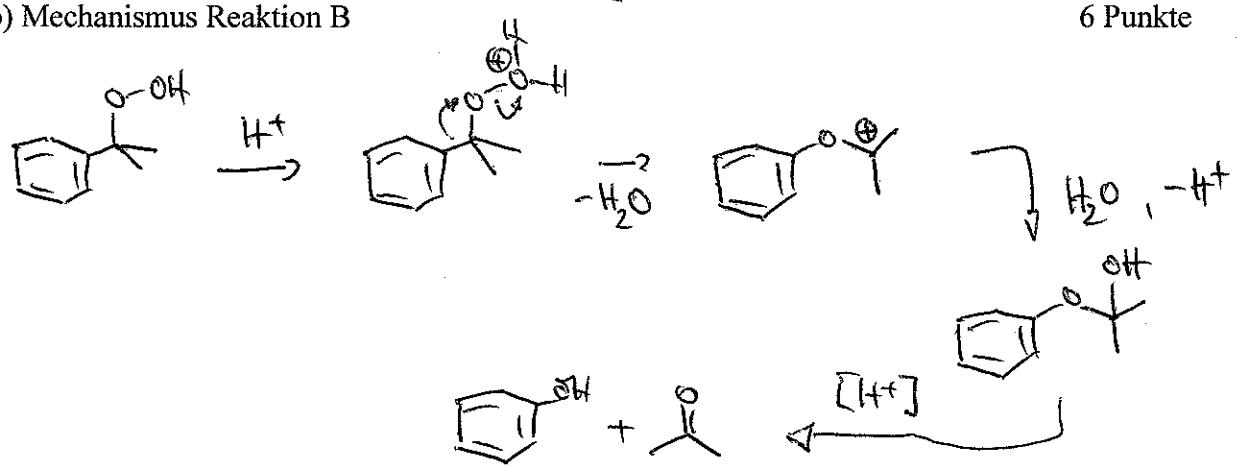
Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an. Formulieren sie für beide Reaktionen den *vollständigen* Mechanismus.



a) Mechanismus Reaktion A 8 Punkte



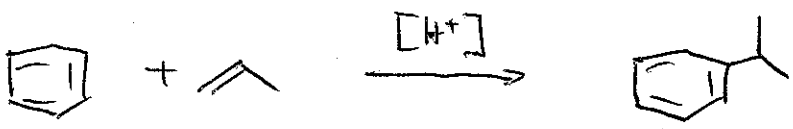
b) Mechanismus Reaktion B 6 Punkte



c) Wozu wird das aromatische Produkt der Reaktionsfolge hauptsächlich verwendet? 1 Punkt

Phenolharze ("Bakelit"), Bisphenol A (→ Polycarbonate)

d) Wie wird das Edukt von Reaktion A technisch dargestellt? 2 Punkte

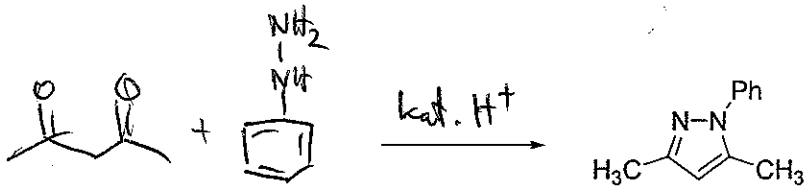


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

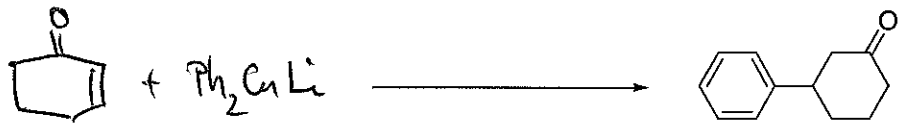
Aufgabe 6 **insgesamt 10 Punkte**

Geben Sie für die folgenden Verbindungen geeignete einstufige Darstellungsverfahren an (keine reine Umwandlung funktioneller Gruppen!). Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Reagenzien und Reaktionsbedingungen.Beachten Sie wo nötig die Stereochemie.

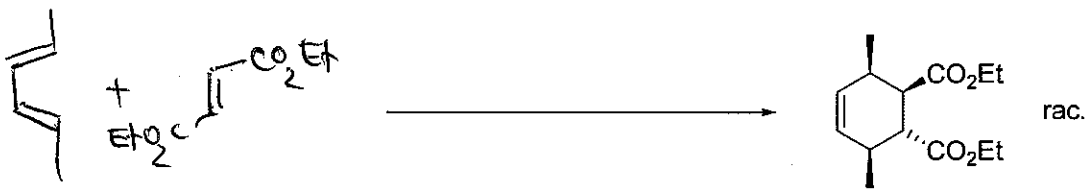
a) 2 Punkte



b) 2 Punkte

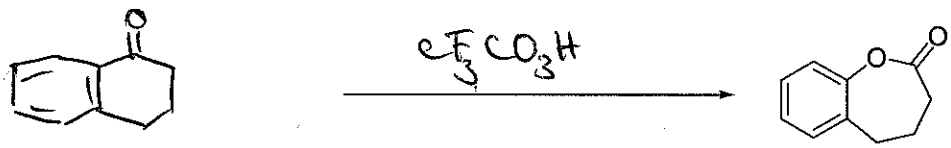


c) 2 Punkte

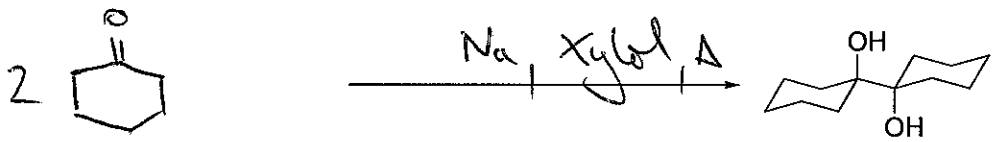


rac.

d) 2 Punkte



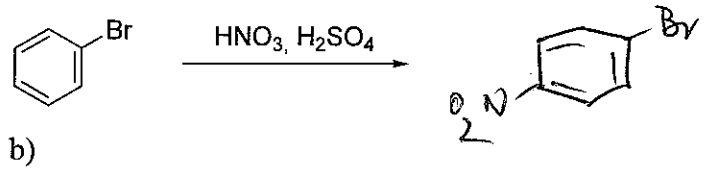
e) 2 Punkte



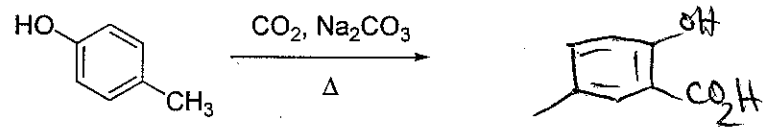
Aufgabe 7 **insgesamt 9 Punkte**

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

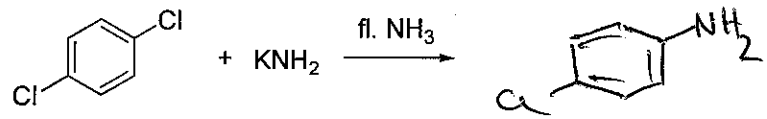
a) 1 Punkt



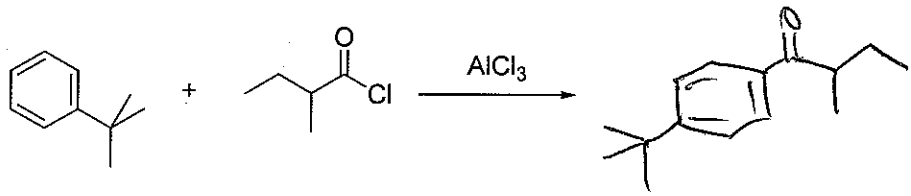
b) 1 Punkt



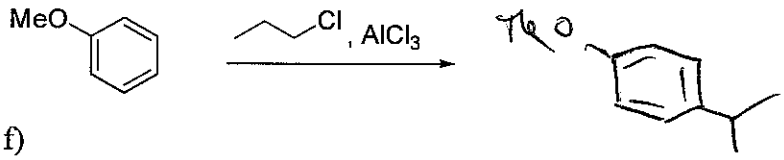
c) 1 Punkt



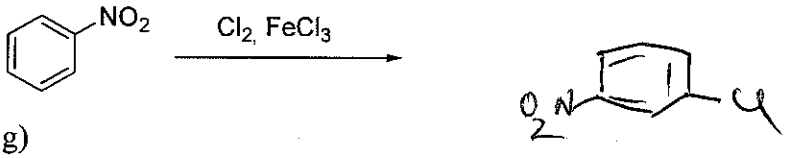
d) 1 Punkt



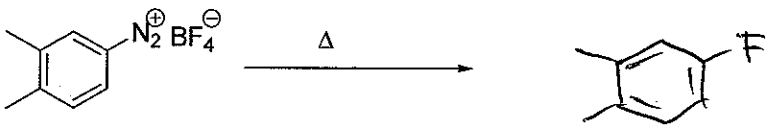
e) 1 Punkt



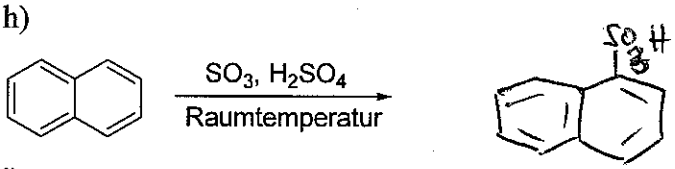
f) 1 Punkt



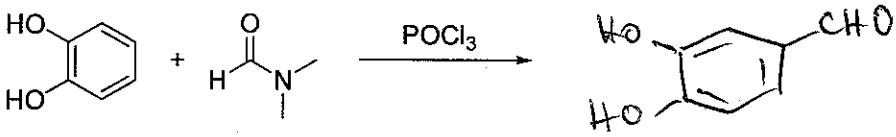
g) 1 Punkt



h) 1 Punkt



i) 1 Punkt



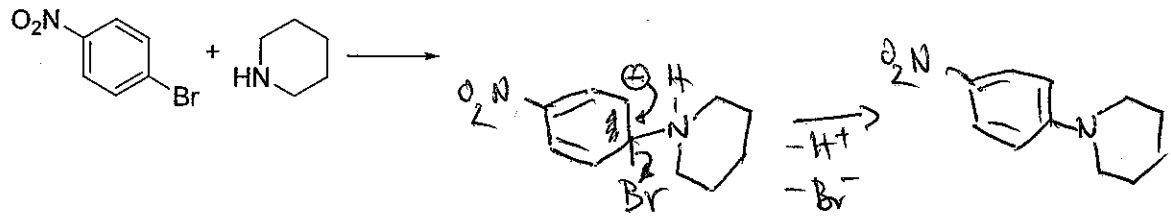
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

Aufgabe 8 **insgesamt 14 Punkte**

a) Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an und formulieren Sie den vollständigen Mechanismus der Reaktion. 3 Punkte

A

B



b) Welche Reaktion läuft schneller ab? Begründen Sie! 3 Punkte

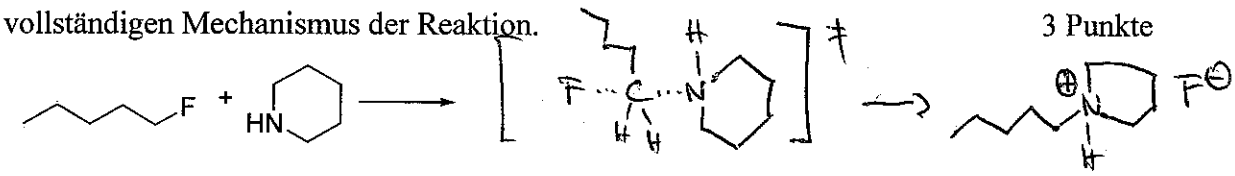
- erster Schritt, die nucleophile Addition, ist geschwindigkeitsbestimmend (langsam)
- F ist elektronegativer als Br, C-F-Bindung polarer.
  ↳ F beschleunigt nucleophile Addition

c) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich? 1 Punkt

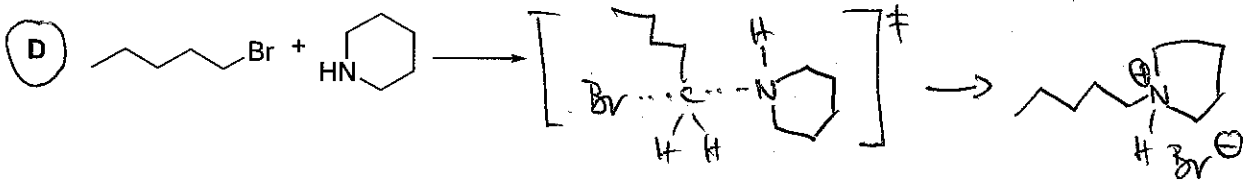
S_NAr

d) Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an und formulieren Sie den vollständigen Mechanismus der Reaktion. 3 Punkte

C



D



e) Welche Reaktion läuft schneller ab? Begründen Sie! 3 Punkte

- C-Halogenbindung wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebrochen (es gibt nur einen Schritt)
- C-F-Bindung ist stabiler als C-Br-Bindung
  ↳ daher Substitution v. F langsamer.

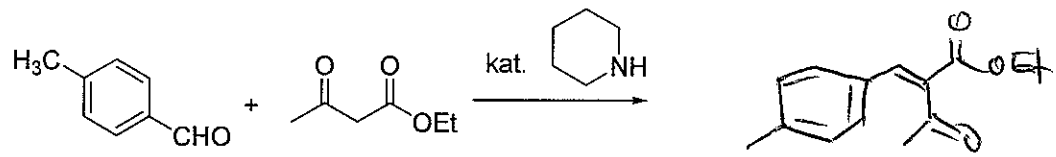
f) Um welchen Reaktionstyp handelt es sich? 1 Punkt

S_N2

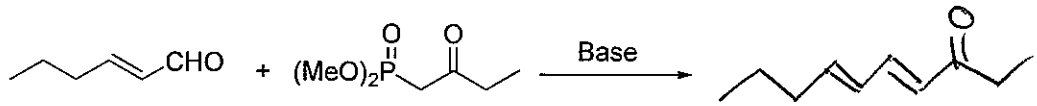
Aufgabe 9 **insgesamt 18 Punkte**

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

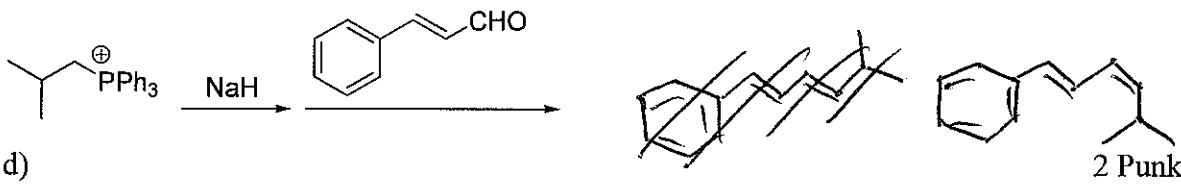
a) 2 Punkte



b) 2 Punkte

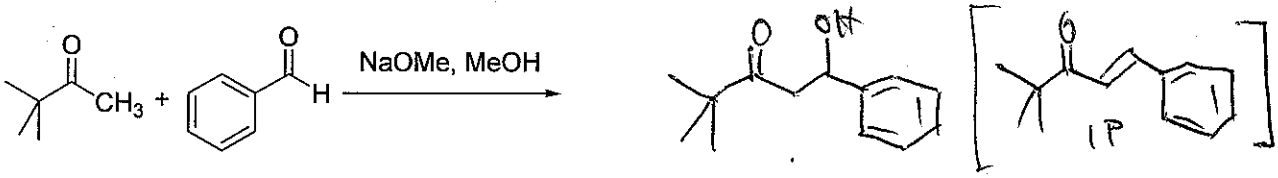


c) 2 Punkte

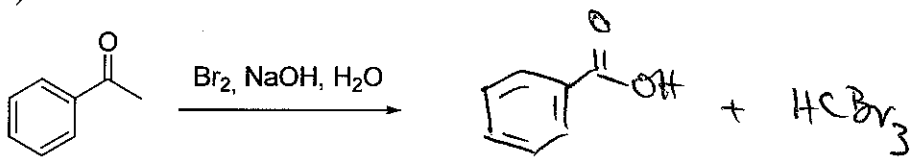


d) 2 Punkte

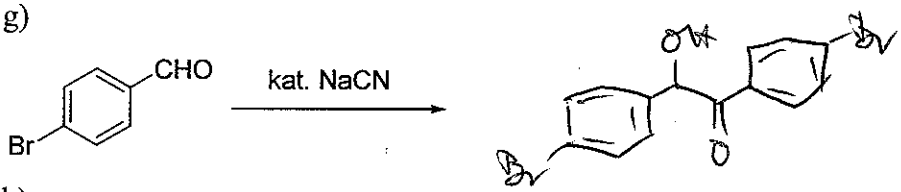
e) 2 Punkte



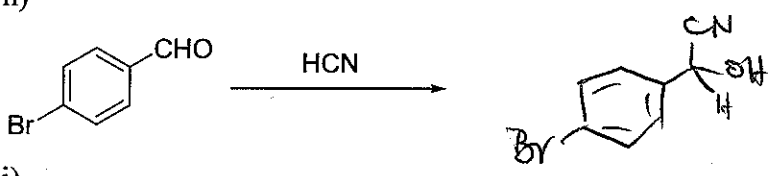
f) 2 Punkte



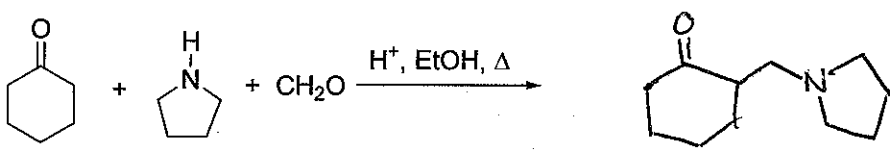
g) 2 Punkte



h) 2 Punkte



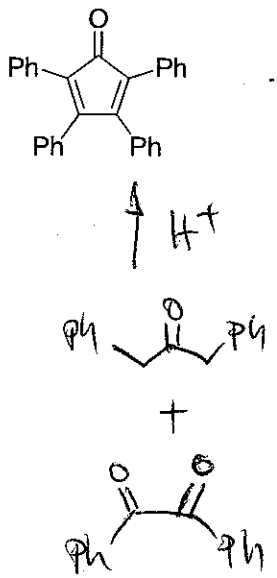
i) 2 Punkte



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

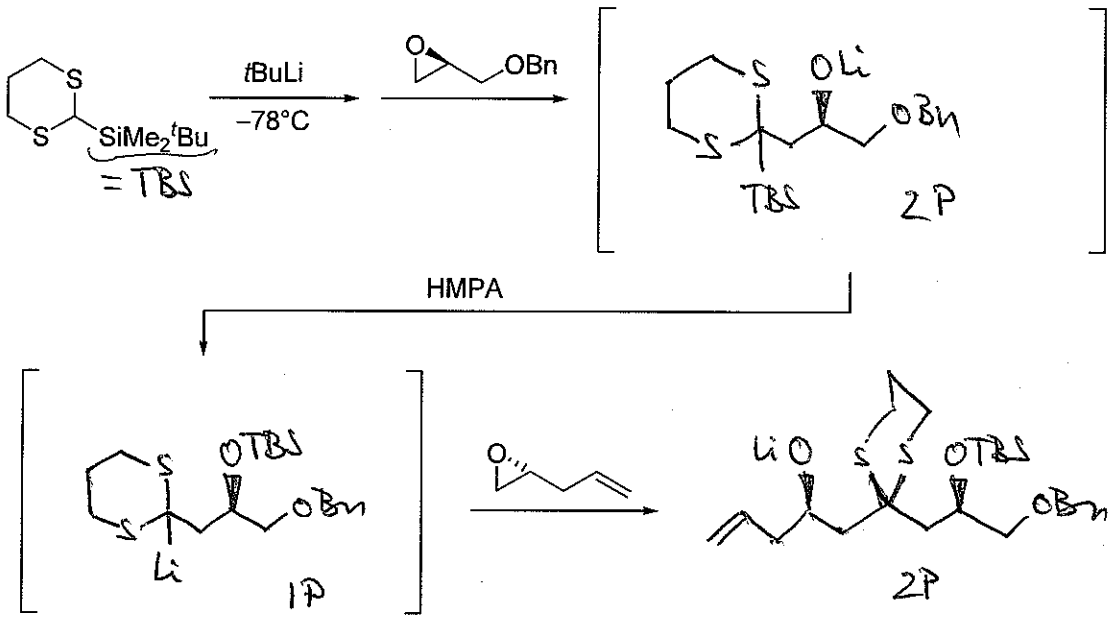
Aufgabe 10 **4 Punkte**

Wie können Sie das gezeigte Cyclopentadienon darstellen? Die beide Edukte haben zwar das gleiche Molekulargewicht nicht jedoch die selbe Summenformel.



Aufgabe 11 **5 Punkte**

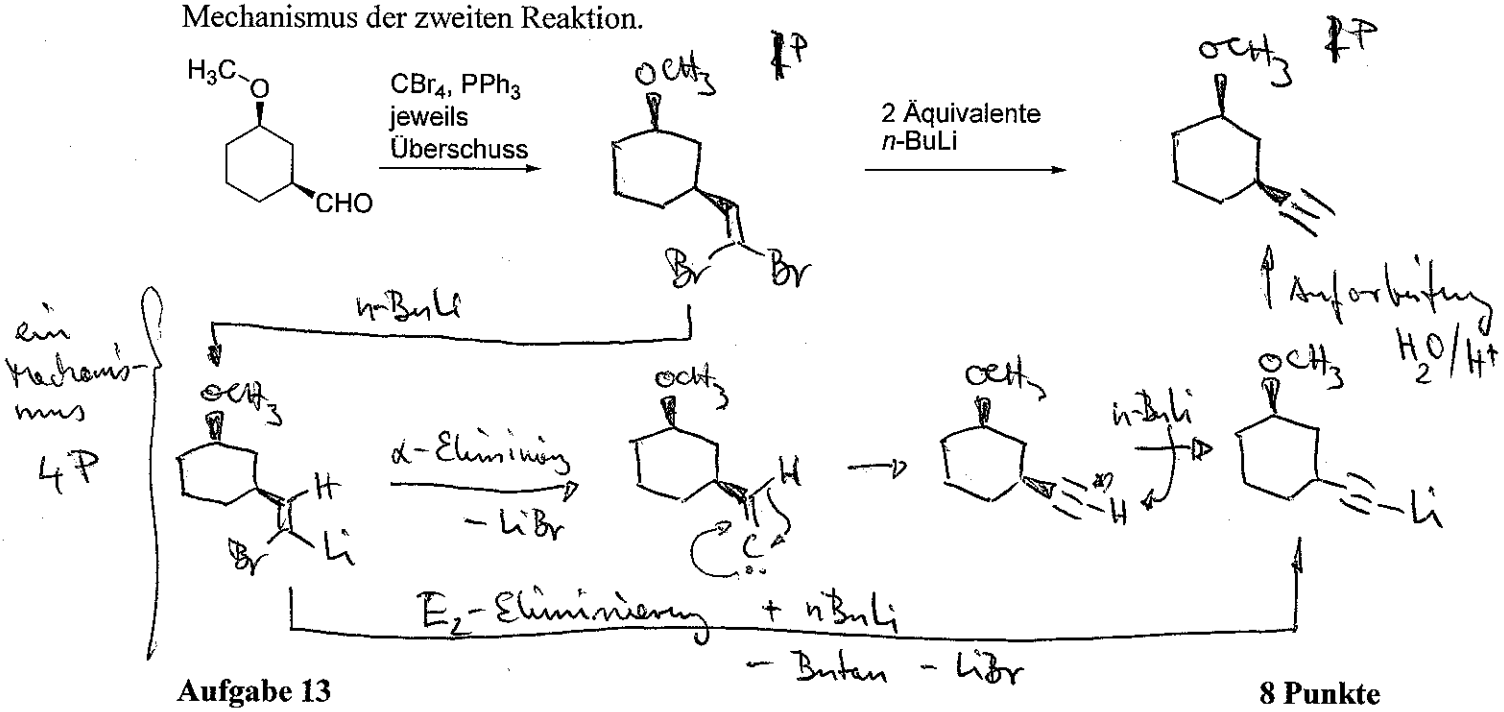
Die folgende Reaktionssequenz wird als Eintopfreaktion durchgeführt. Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate und das Endprodukt. HMPA (Hexamethylphophorsäuretriamid) ist ein Komplexbildner, der stark an Lithiumionen bindet. Beachten Sie die Stereochemie.



Stereo falsch je - 1P

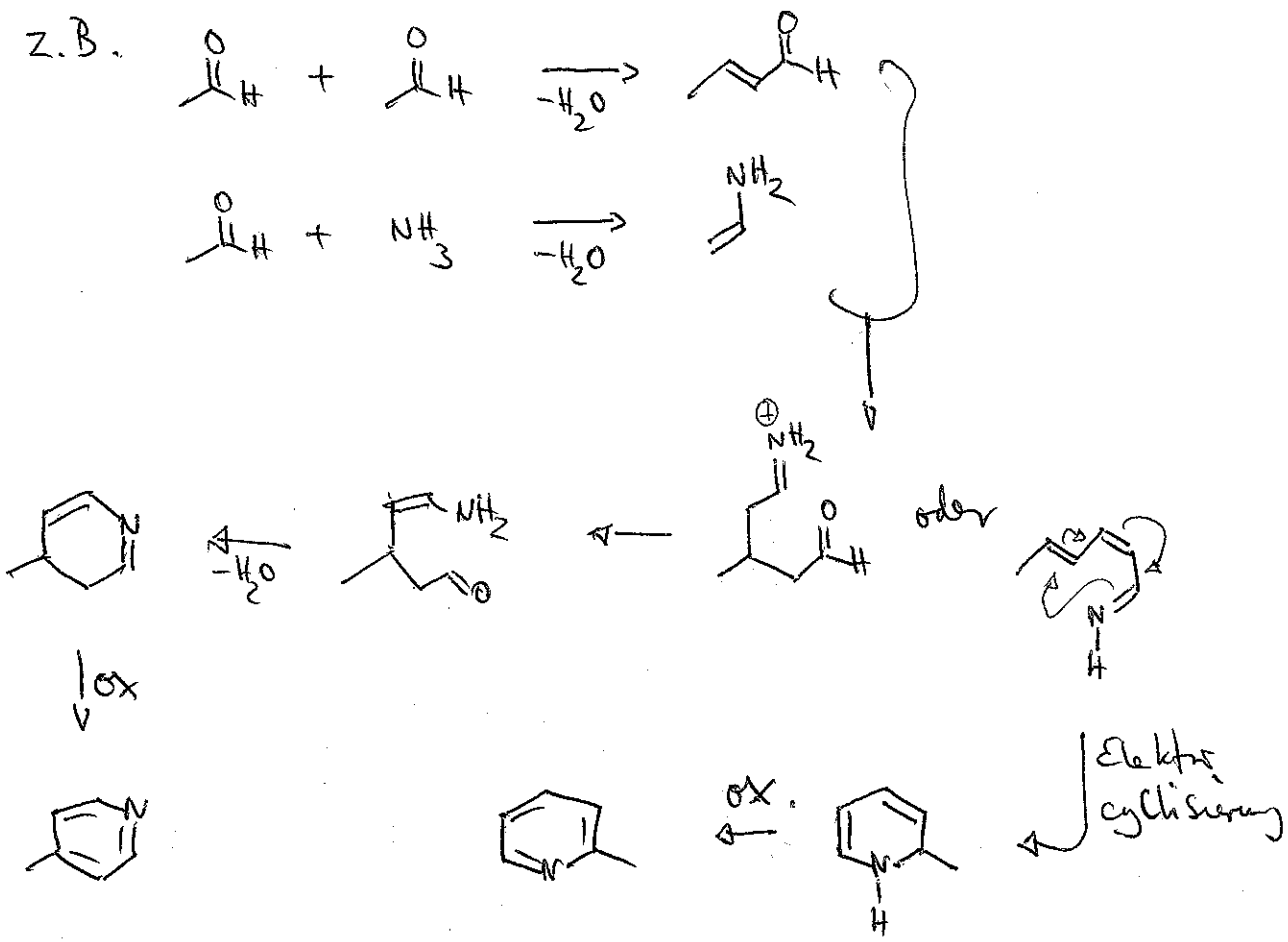
Aufgabe 12 **6 Punkte**

Ergänzen Sie das fehlende Zwischenprodukt und Endprodukt. Formulieren Sie den Mechanismus der zweiten Reaktion.



Aufgabe 13 **8 Punkte**

Technisch werden Methylpyridine (Picoline) durch Kondensation von drei Molekülen Acetaldehyd mit Ammoniak und nachfolgende Oxidation dargestellt. Formulieren Sie einen plausiblen Mechanismus für *eines* der möglichen isomeren Produkte.

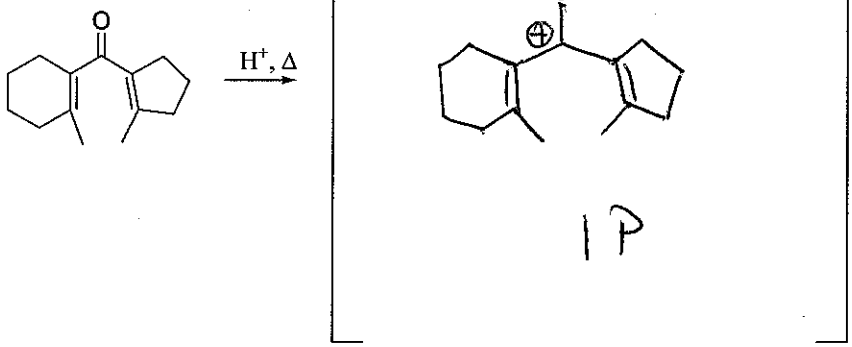


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

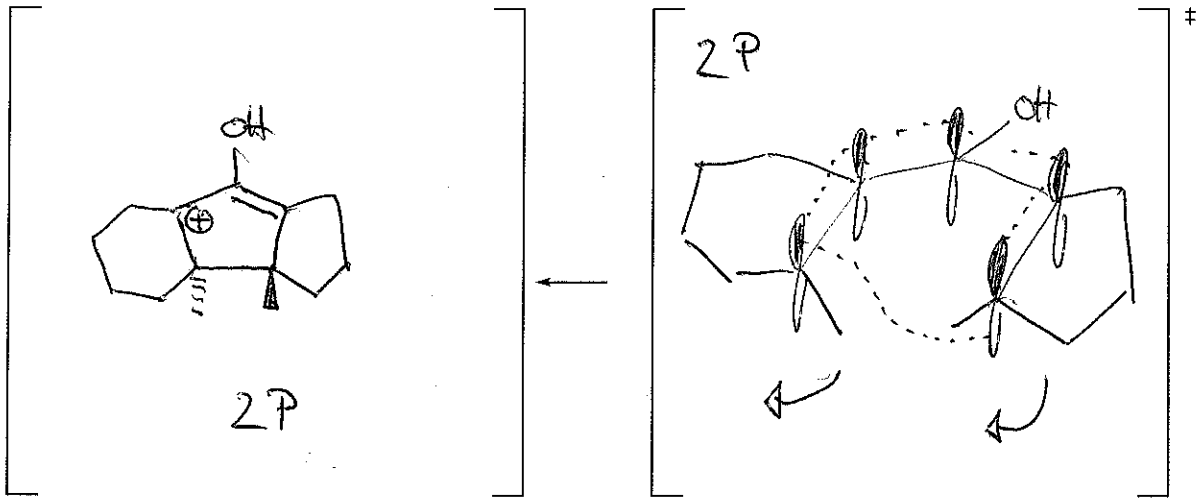
Aufgabe 14 **8 Punkte**

Ergänzen Sie im folgenden Schema die fehlenden Übergangszustände, Intermediate und das Produkt. Begründen Sie durch klare räumlicher Darstellungen und mithilfe einer einfachen Merkregel den stereochemischen Verlauf der Reaktionen.

Nazarov-Cyclisierung.



Intermediat 1



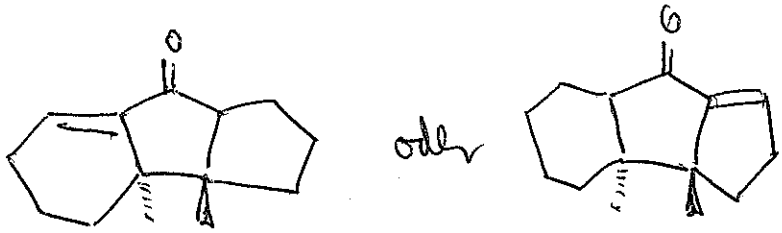
Intermediat 2 *Übergangszustand*

1P

$4e^-$, Δ, Möbius

↓

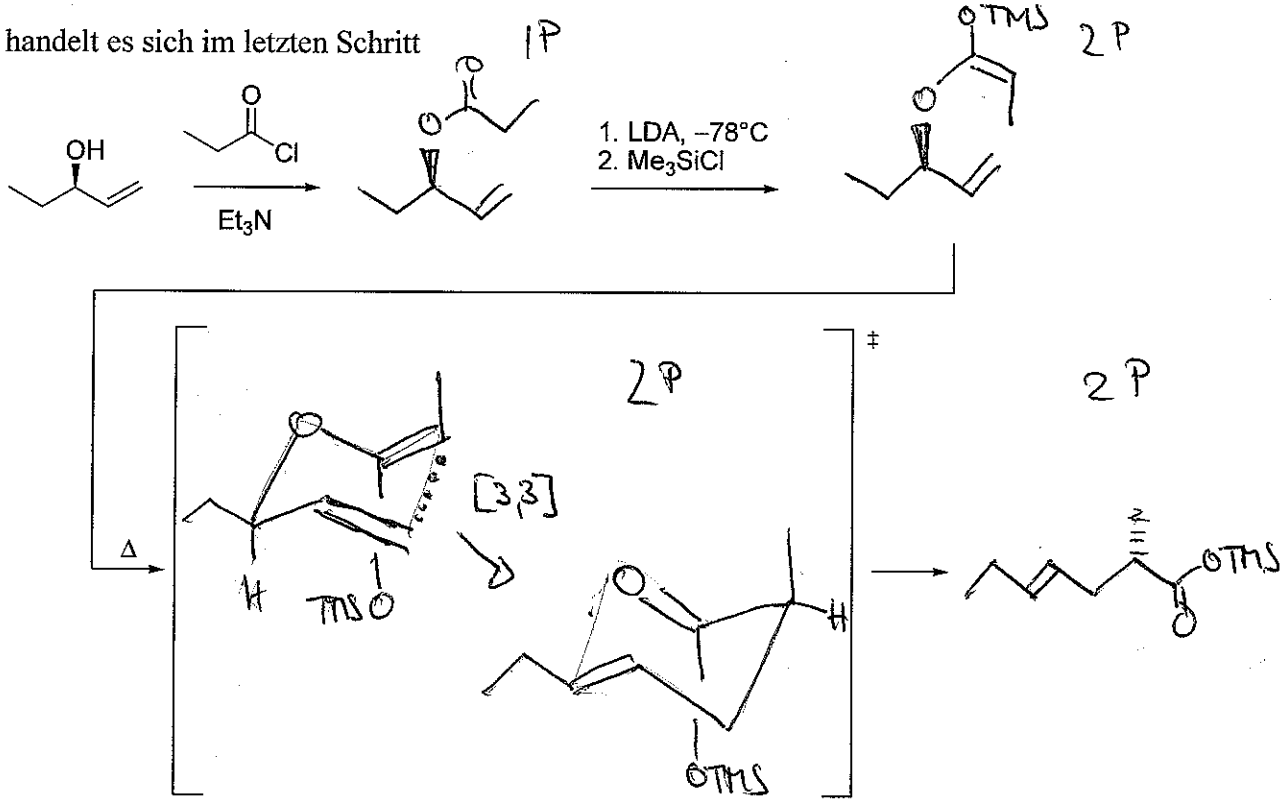
conrotatorisch



2P

Aufgabe 15 **8 Punkte**

Was ist das Produkt der folgenden Reaktionsfolge? Beachten Sie die Stereochemie. Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate. Zeigen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands der letzten Reaktion deren stereochemischen Verlauf. Um was für eine Reaktion handelt es sich im letzten Schritt



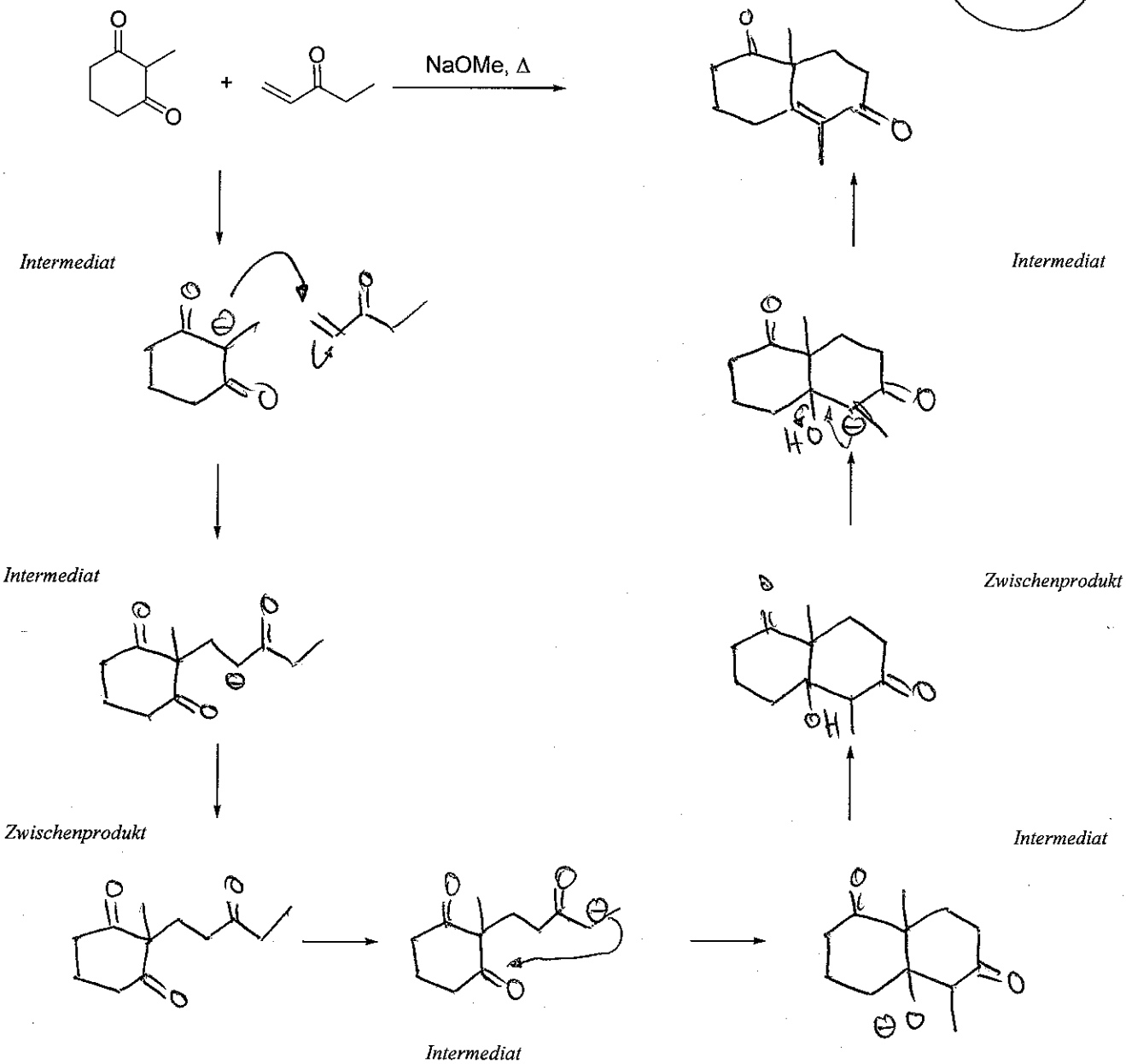
Ireland-Claisen-Umlagerung
oder [3,3]-sigmatrope Umlagerung } 1P

falsche oder fehlende Stereochemie je – 1P

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

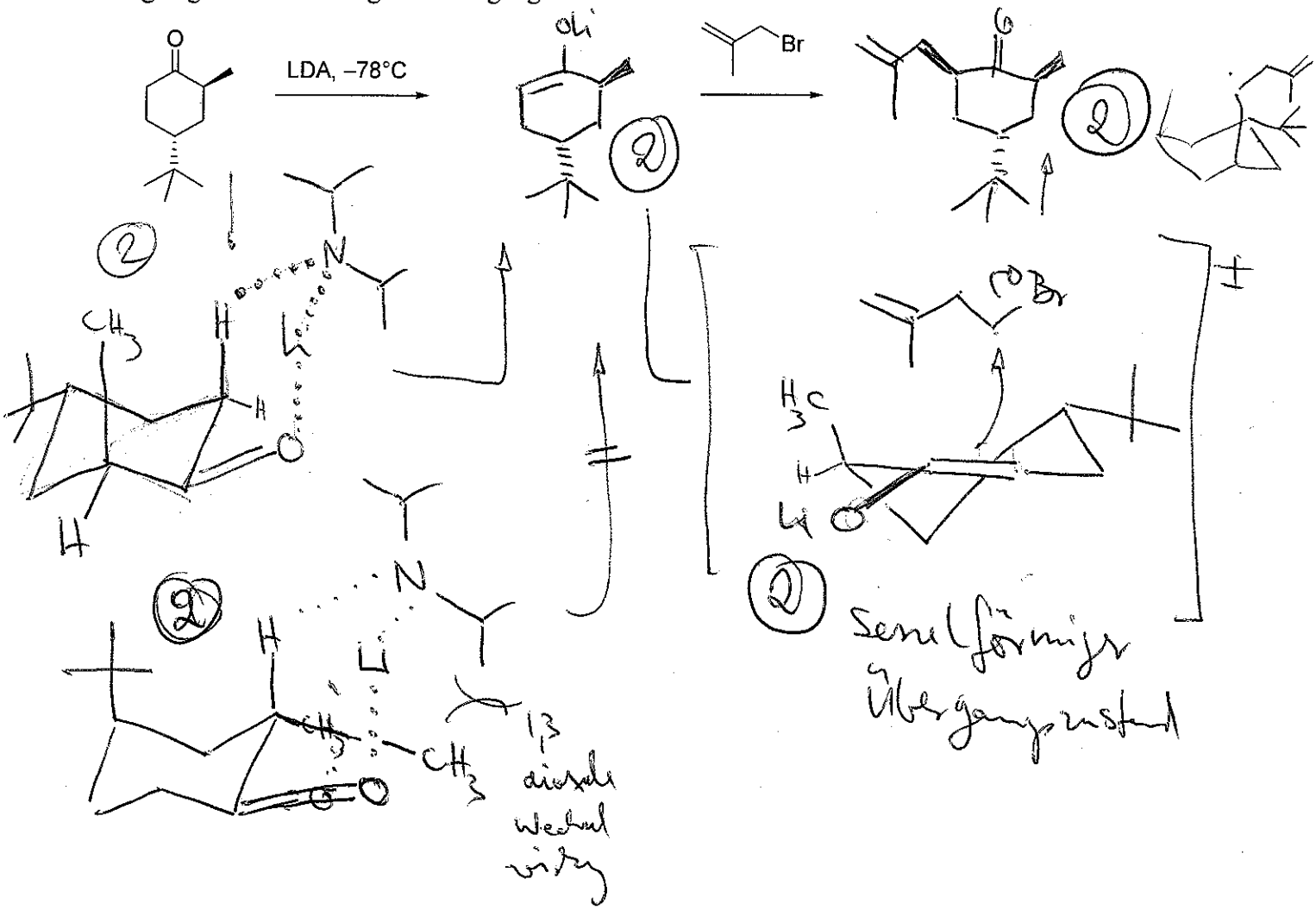
Aufgabe 16 **8 Punkte**

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an und formulieren Sie den Mechanismus (die Anzahl Intermediate bzw. Zwischenprodukte ist als Hilfestellung vorgegeben).



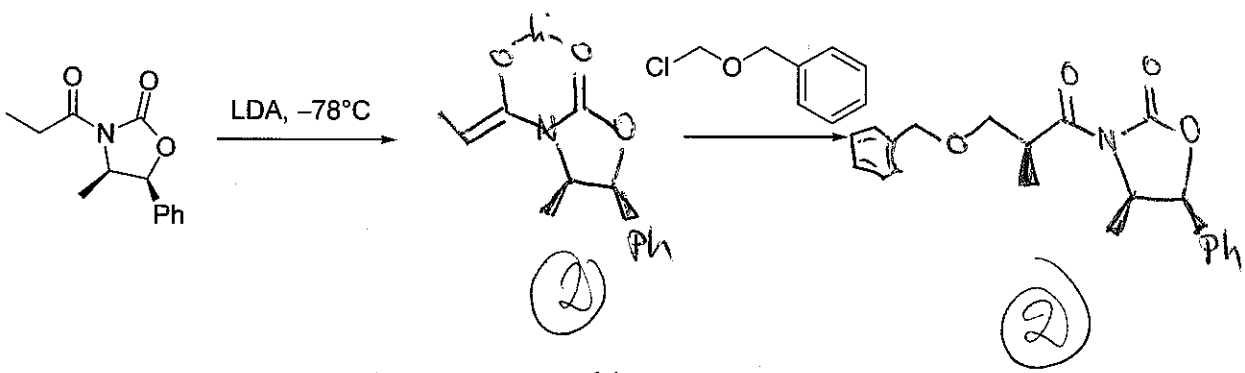
Aufgabe 17 **10 Punkte**

Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionen an. Beachten Sie die Stereochemie. Begründen Sie den *regio*chemischen Verlauf des *ersten* Reaktionsschritts durch geeignete Darstellungen der beiden alternativen Übergangszustände. Begründen Sie den *stereo*chemischen Verlauf des *letzten* Reaktionsschrittes durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands.



Aufgabe 18 **4 Punkte**

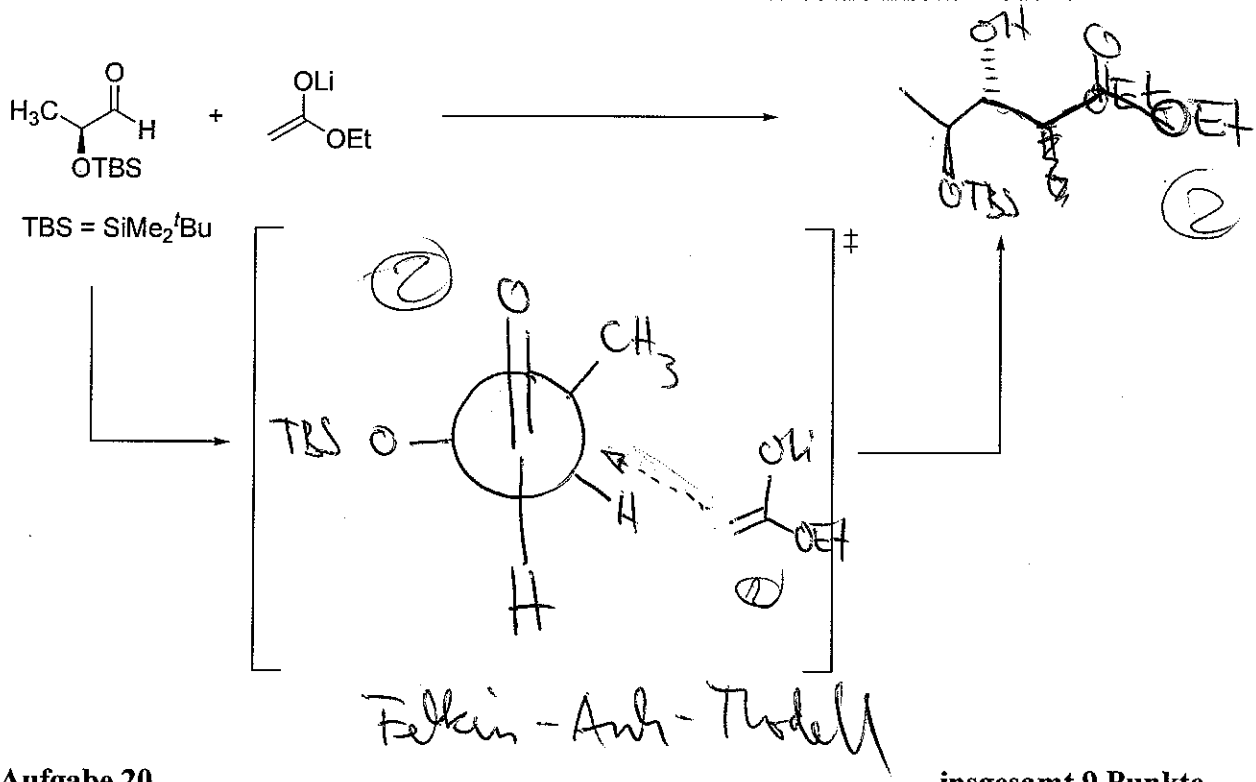
Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionen an. Beachten Sie die Stereochemie.



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

Aufgabe 19 **6 Punkte**

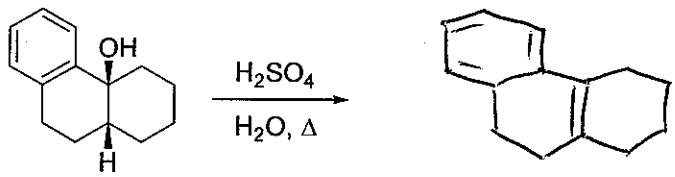
Geben Sie das Hauptprodukt der folgenden Reaktion an. Beachten Sie die Stereochemie. Zeichnen Sie eine klare räumliche Darstellung des Übergangszustands, so dass die Stereoselektivität erkennbar ist. Wie heißt das verwendete stereochemische Modell?



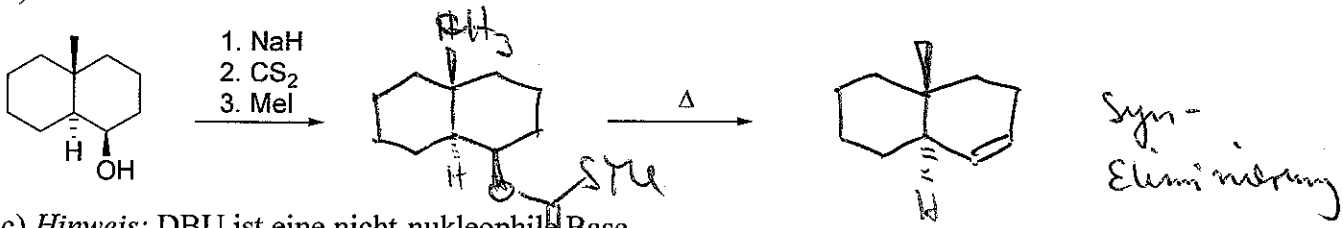
Aufgabe 20 **insgesamt 9 Punkte**

Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionsfolgen an. Begründen Sie kurz die Regiochemie und nennen Sie den Mechanismus der Reaktion.

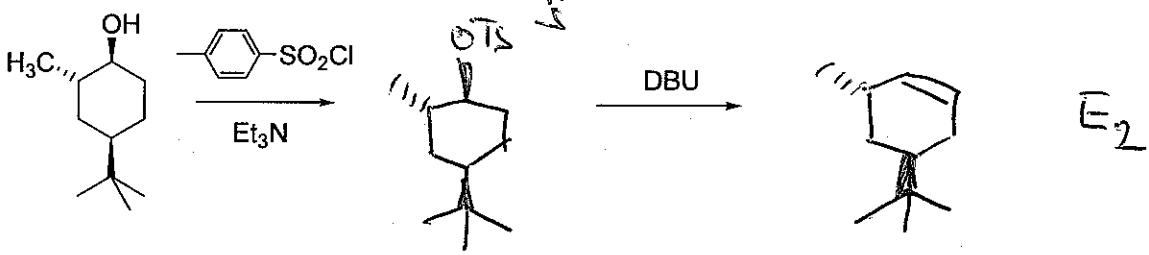
a)



b)



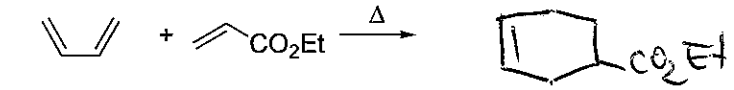
c) *Hinweis:* DBU ist eine nicht-nukleophile Base



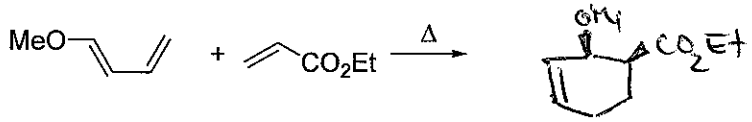
Aufgabe 21 **insgesamt 14 Punkte**

a) Geben Sie jeweils die Produkte der folgenden drei Reaktionen an. 4 Punkte

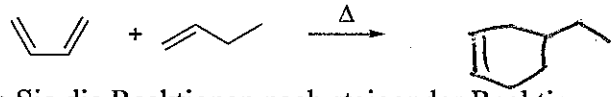
A



B



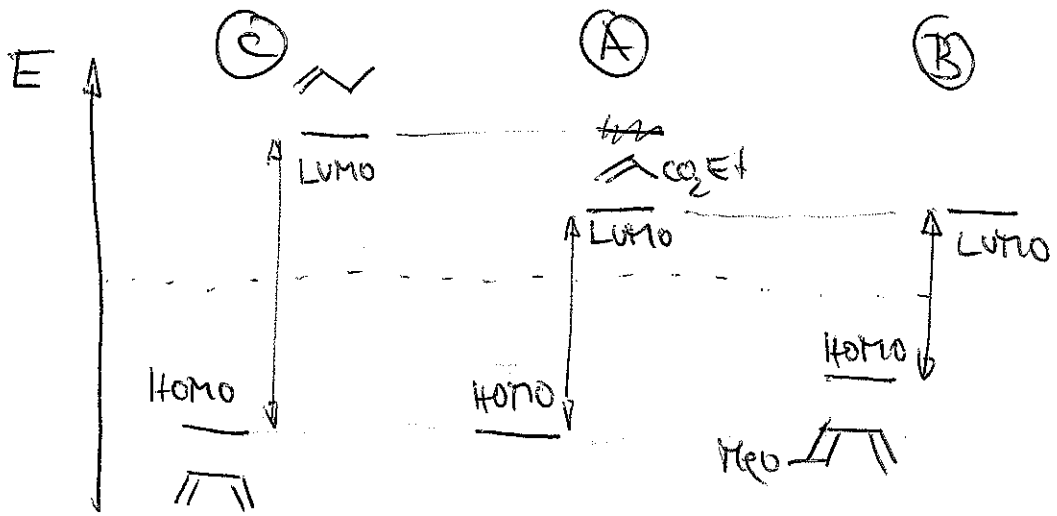
C



b) Ordnen Sie die Reaktionen nach steigender Reaktionsgeschwindigkeit 1 Punkt

C < A < B

c) Begründen Sie die Reihenfolge Reaktivität mittels einer geeigneten Grenzorbitalbetrachtung 3 Punkte



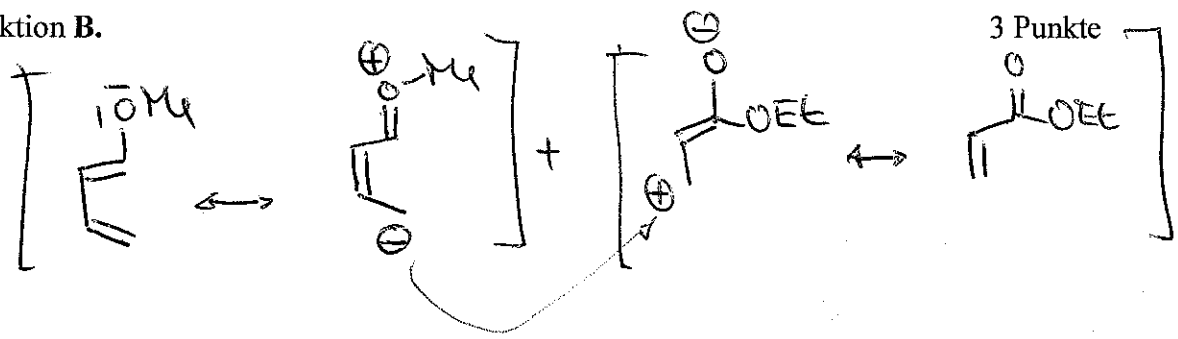
Der energetische Abstand zwischen HOMO des Diens und LUMO des Dienophils wird geringer → Reaktivität steigt.

d) Wie wirkt sich die Zugabe einer Lewis-Säure auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus?

Begründen Sie kurz. 3 Punkte

Die Lewissäure koordiniert an die Carbonylgruppe des Dienophils und senkt die Energie des LUMOs weiter ab. ⇒ Der HOMO-LUMO-Abstand sinkt → schnellere Reaktion

e) Begründen Sie kurz mittels geeigneter Grenzstrukturen die bevorzugte Regioselektivität von Reaktion **B.** 3 Punkte

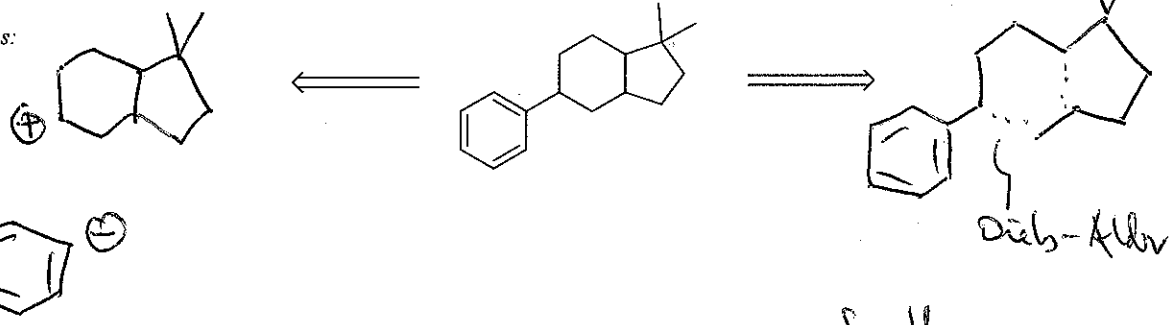


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

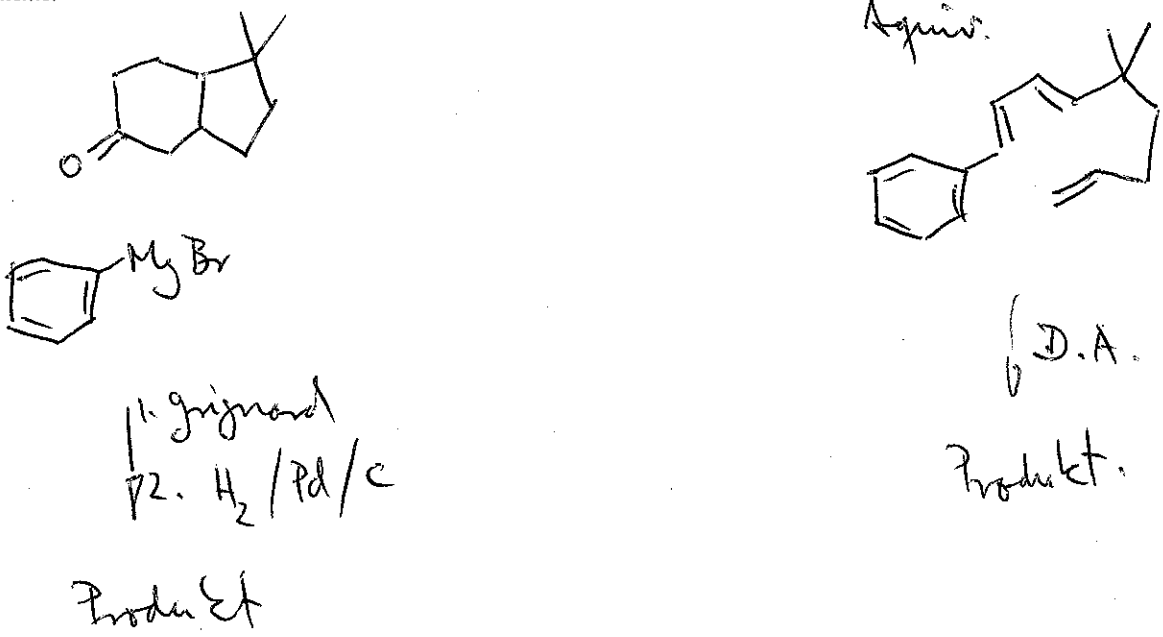
Aufgabe 22 **10 Punkte**

Zeigen Sie zwei verschiedene retrosynthetische Zerlegungen des folgenden Zielmoleküls. Geben Sie zu jedem Synthon ein geeignetes Syntheseäquivalent an. Geben Sie jeweils an, durch welche Reaktionsfolge Ihre Syntheseäquivalente in das Zielmolekül überführt werden können (nur Name der Reaktionen oder Schlüsselreagenzien, keine Stereochemie, keine Mechanismen!).

Synthons:



Synthese-äquivalente:



Institut für Chemie und Biochemie
der Freien Universität Berlin

Organische Chemie II, Teil 2, Wiederholungsklausur	Datum: 18.03.2013 *Date:*
Verfasser *Author*: C. C. Tzschucke	
Höchstpunktzahl / *Max. of points* 200	
Mindestpunktzahl / *Min of points* 100	

Seite/Assistent	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
Punkte																

	Summe:

Bitte füllen Sie den nachfolgenden Block aus:
Please fill out the following form:

Nachname: *Last name:* +----------+ Vorname: *First name:* +----------+ Matrikelnr. / *Enrolment no.*: +----------+	Fachrichtung *Subject*: ( ) Biochemie ( ) Chemie ( ) Biologie ( ) Lehramt Chemie

Bitte beachten Sie die folgenden Dinge:
Please watch the following things:

- Verwenden Sie zur Beantwortung der Fragen ausschließlich die ausgehändigten Blätter!
  Use only those sheets of paper handed out to you for your answers.
- Verwenden Sie keinen Bleistift, keinen Rotstift und keine Korrekturflüssigkeiten!
  Do not use a pencil or red pen and do not use correction fluids!
- Heftung bitte nicht öffnen! Bei der Abgabe der Klausur müssen alle Blätter wieder abgegeben werden. Klausuren gelten erst dann als abgegeben, wenn sie sich in sicherem Gewahrsam des Assistenten befinden.
  Do not unstaple the sheets! All sheets of paper have to be returned. Your exam is counted as "returned"when it is in safe keeping by the assistant.

Ein Recht auf Klausureinsicht/Reklamation der Korrektur gibt es nur zum angekündigten Temin! Ein Nachholen der Klausureinsicht ist nur möglich, wenn

- **ein unverschuldeter Hinderungsgrund vorliegt und**
- **dieser vor dem Einsichtnahmetermin persönlich, telefonisch oder per Mail angezeigt wird.**

Aufgabe 1 **15 Punkte**

a) Geben sie für die folgenden Bindungen jeweils Bindungsenergie und Bindungslänge an. Einheiten nicht vergessen!

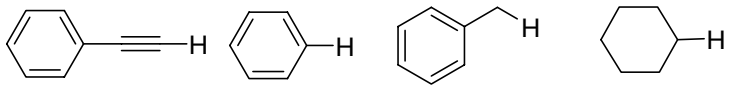
C–C C≡C

C–H C=C

b) Schätzen Sie die Reaktionsenthalpie für die Hydrierung von Cyclohexen ab. Zeigen Sie die Reaktionegleichung und Ihren Rechenweg.

c) Die Hydrierungsenthalpie von Benzol zu Cyclohexan beträgt −49 kcal/mol. Erläutern Sie kurz den Begriff „Resonanzenergie“ und schätzen Sie diese für Benzol ab. Zeigen Sie Ihren Rechenweg.

Aufgabe 2 **4 Punkte**



A **B** **C** **D**

a) Ordnen Sie die Verbindungen **A**-**D** nach steigender Acidität.

< < <

b) Ordnen Sie die Verbindungen **A**-**D** nach steigender Bindungsdissoziationsenergie der ausgezeichneten C-H-Bindung.

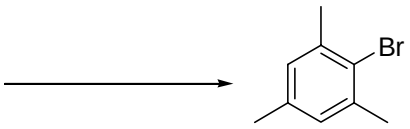
< < <

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

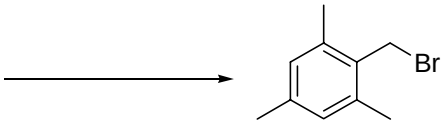
Aufgabe 3 **insgesamt 12 Punkte**

Wie können Sie die folgenden Verbindungen aus einer nichthalogenierten Verbindung einfach darstellen? Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Reagenzien und Reaktionsbedingungen. Beachten Sie wo nötig die Stereochemie

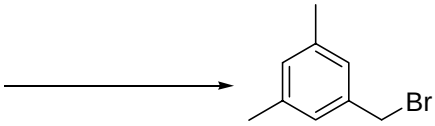
a) 2 Punkte



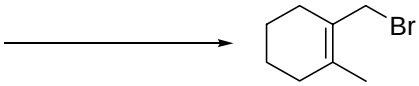
b) 2 Punkte



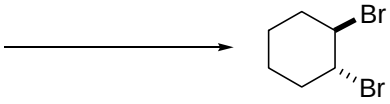
c) 2 Punkte



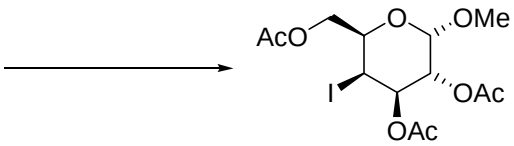
d) 2 Punkte



e) 2 Punkte

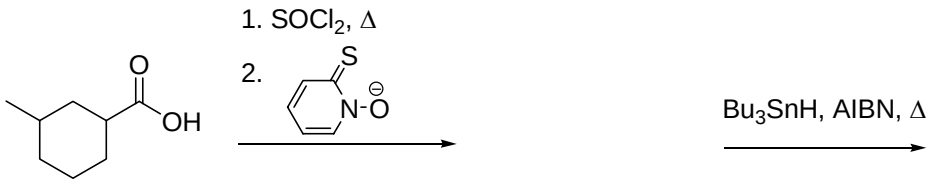


f) 2 Punkte



Aufgabe 4 **insgesamt 18 Punkte**

a) Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an. 3 Punkte



b) Formulieren sie für den letzten Reaktionsschritt den *vollständigen* Mechanismus. 14 Punkte

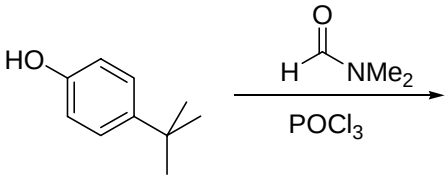
c) Wie heißt diese Reaktionssequenz? 1 Punkt

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

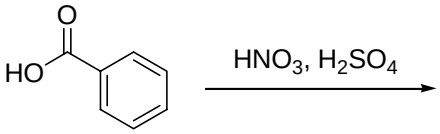
Aufgabe 5 **insgesamt 9 Punkte**

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

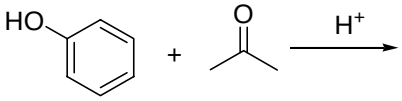
a) 1 Punkt



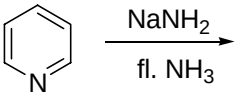
b) 1 Punkt



c) 1 Punkt

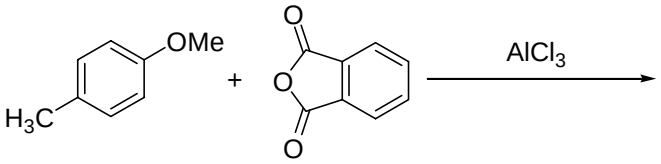


d) 1 Punkt

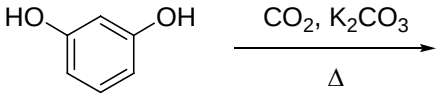


e) 1 Punkt

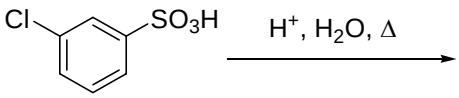
f) 1 Punkt



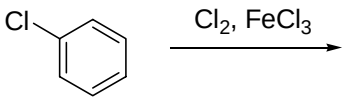
g) 1 Punkt



h) 1 Punkt



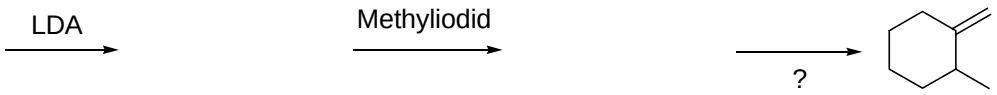
i) 1 Punkt



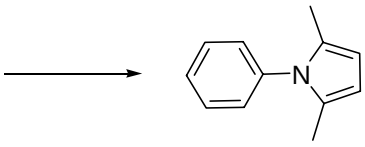
Aufgabe 6 **insgesamt 12 Punkte**

Geben Sie für die folgenden Verbindungen geeignete Darstellungsverfahren an (keine reine Umwandlung funktioneller Gruppen!). Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Reagenzien und Reaktionsbedingungen.

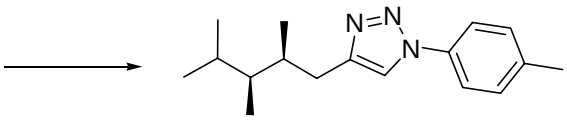
a) 4 Punkte



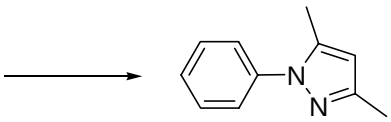
b) 2 Punkte



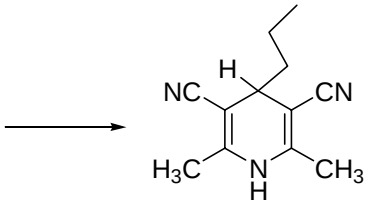
c) 2 Punkte



d) 2 Punkte



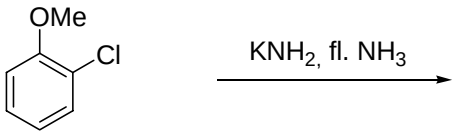
e) 2 Punkte



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

Aufgabe 7 **4 Punkte**

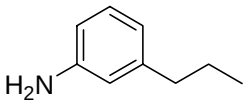
Geben Sie das Hauptprodukt der folgenden Umsetzung an. Formulieren Sie den vollständigen Mechanismus der Reaktion.



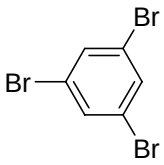
Aufgabe 8 **insgesamt 16 Punkte**

Entwerfen Sie kurze, selektive Synthesen ausgehend von Benzol für die folgenden Verbindungen. Geben Sie die Zwischenstufen und Reagenzien an (keine Mechanismen!).

a) 6 Punkte



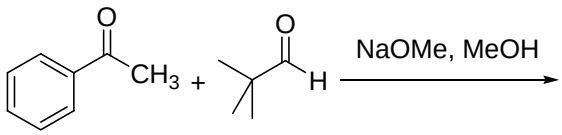
b) 10 Punkte



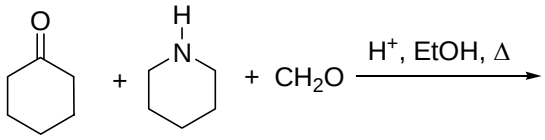
Aufgabe 9 **insgesamt 18 Punkte**

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

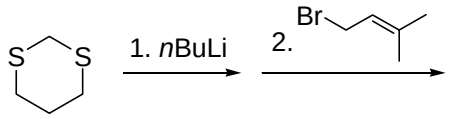
a) 2 Punkte



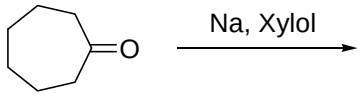
b) 2 Punkte



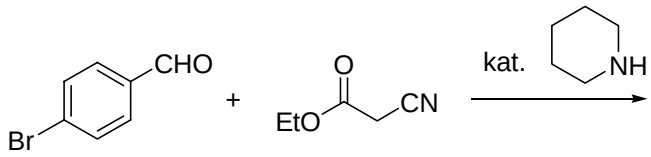
c) 2 Punkte



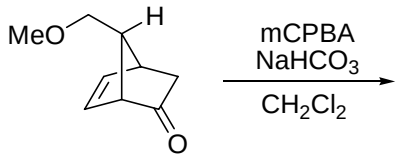
d) 2 Punkte



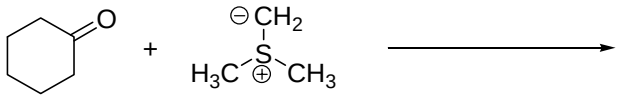
e) 2 Punkte



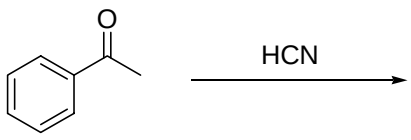
f) 2 Punkte



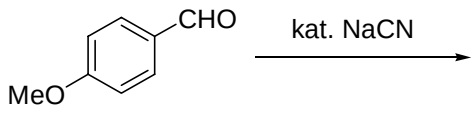
g) 2 Punkte



h) 2 Punkte



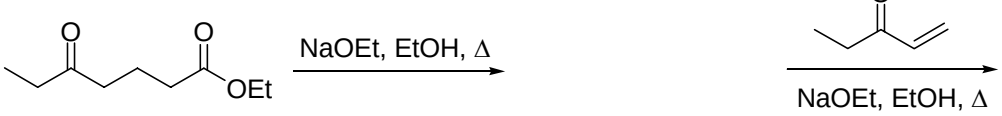
i) 2 Punkte



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

Aufgabe 10 **8 Punkte**

Ergänzen Sie im folgenden Reaktionsschema das Zwischen- und Hauptprodukt. Formulieren Sie für beide Reaktionen den Mechanismus.

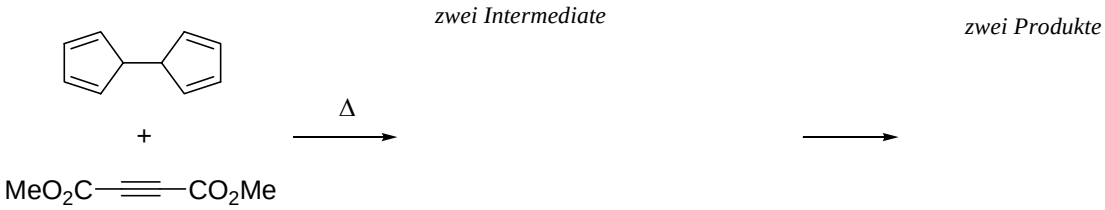


Aufgabe 11 **5 Punkte**

Was ist das Produkt der folgenden Reaktionsfolge? Beachten Sie die Stereochemie. Ergänzen Sie das fehlende Intermediat. Zeigen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands der zweiten Reaktion deren stereochemischen Verlauf. Wie heißt das verwendete Modell des Übergangszustands?

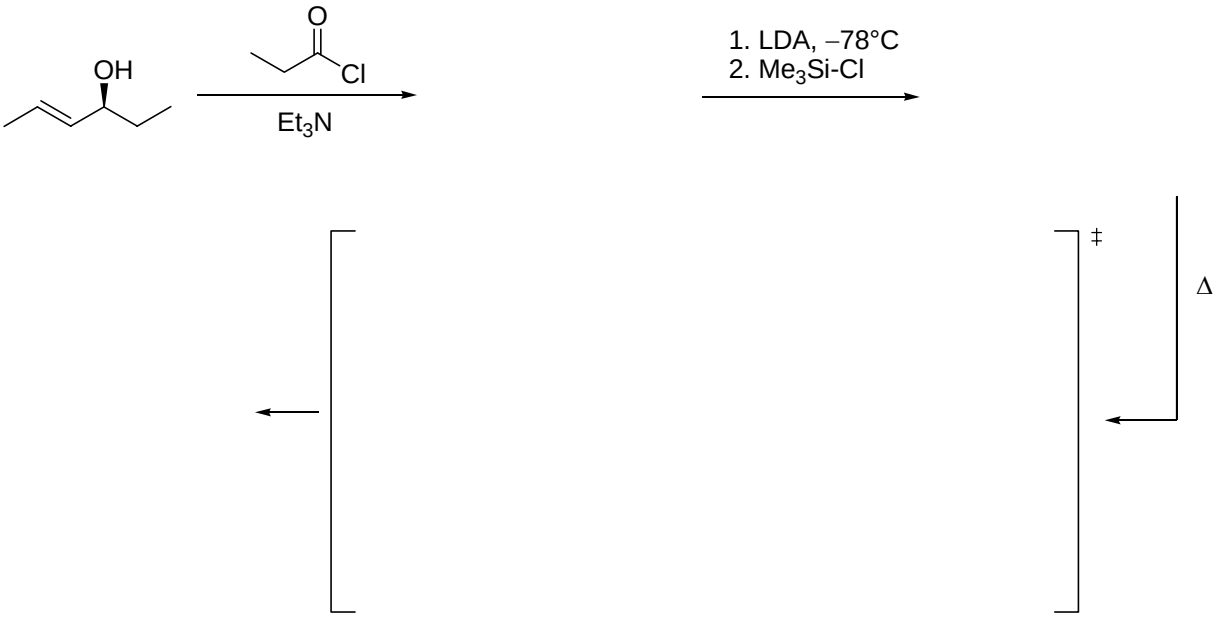
Aufgabe 12 **8 Punkte**

Ergänzen Sie im folgenden Reaktionsschema die fehlenden Intermediate und die beiden Produkte.



Aufgabe 13 **8 Punkte**

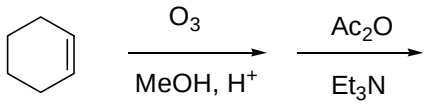
Was ist das Produkt der folgenden Reaktionssequenz? Beachten Sie die Stereochemie. Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate. Zeigen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands der letzten Reaktion deren stereochemischen Verlauf. Um was für einen Reaktionstyp handelt es sich?



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

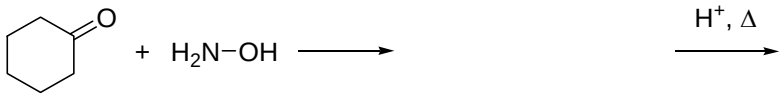
Aufgabe 14 **10 Punkte**

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an und formulieren Sie den vollständigen Mechanismus.



Aufgabe 15 **7 Punkte**

a) Ergänzen Sie im foolgenden Reaktionsschema das Zwischen- und Endprodukt. Formulieren Sie den Mechanismus der zweiten Reaktion. 5 Punkte

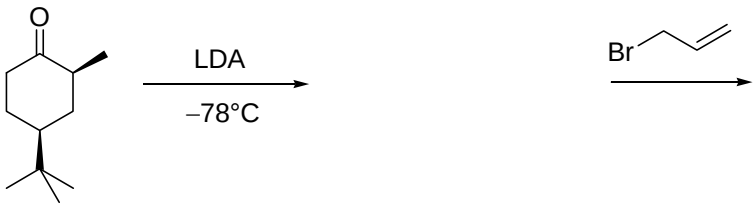


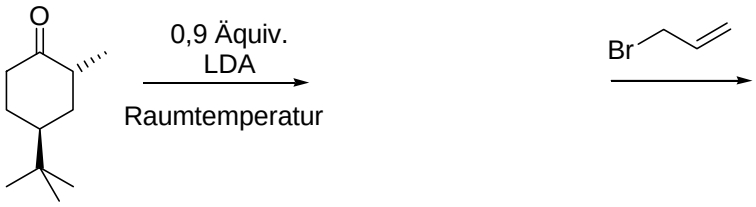
b) Wie heißt der zweite Reaktionsschritt 1 Punkt

c) Wozu wird das Produkt im großen Umfang verwendet? 1 Punkt

Aufgabe 16 **9 Punkte**

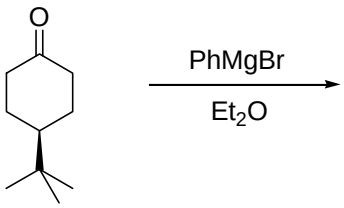
Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionsfolgen an. Beachten Sie die Stereochemie. Zeigen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands den stereochemischen Verlauf des letzten Reaktionsschrittes. Begründen Sie kurz.





Aufgabe 17 **3 Punkte**

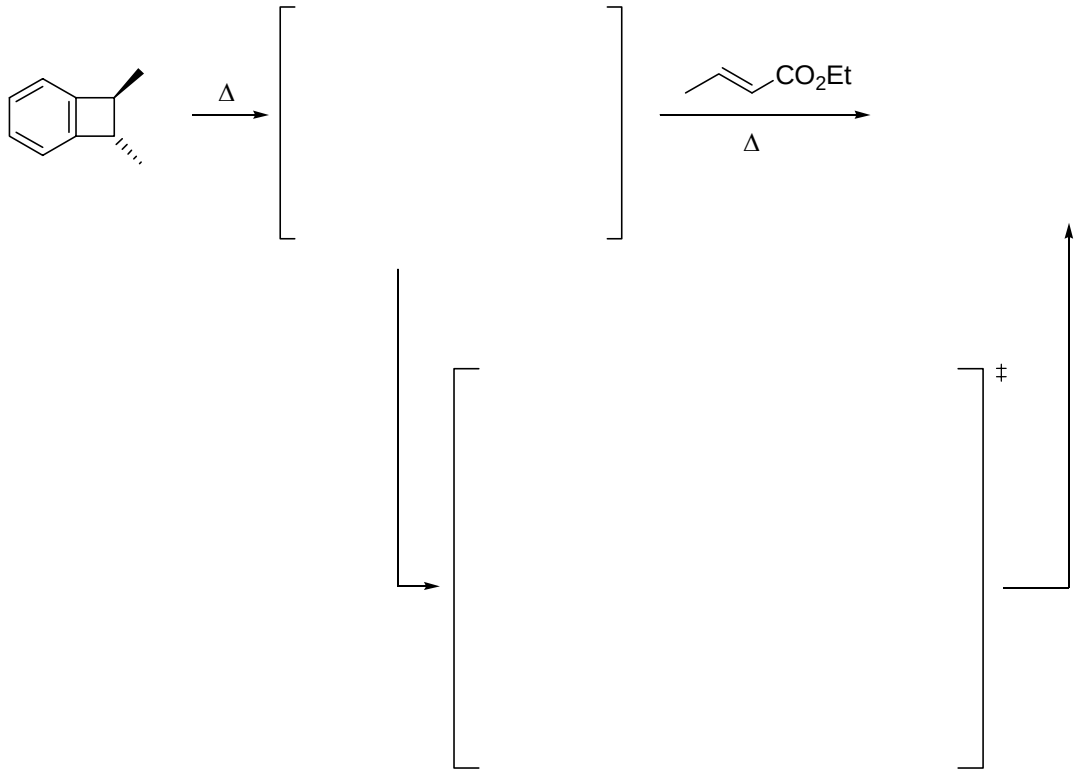
Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an. Beachten Sie die Stereochemie. Begründen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands den stereochemischen Verlauf der Reaktion



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

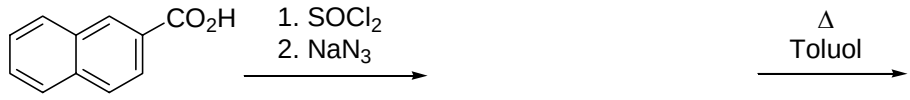
Aufgabe 18 **9 Punkte**

Geben Sie das Intermediat und Produkt der gezeigten Reaktionsfolge an. Beachten Sie die Stereochemie. Begründen Sie kurz (3 Stichworte) den stereochemischen Verlauf der ersten Reaktion. Zeigen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands der zweiten Reaktion deren stereochemischen Verlauf. Geben Sie jeweils an, um was für eine pericyclische Reaktion es sich handelt (Name oder Reaktionstyp).



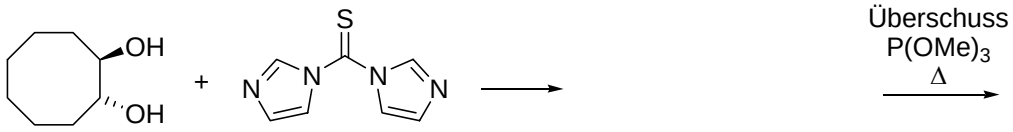
Aufgabe 19 **4 Punkte**

Geben Sie das Zwischenprodukt und Endprodukt der gezeigten Reaktionsfolge an. Wie heißt die zweite Reaktion?



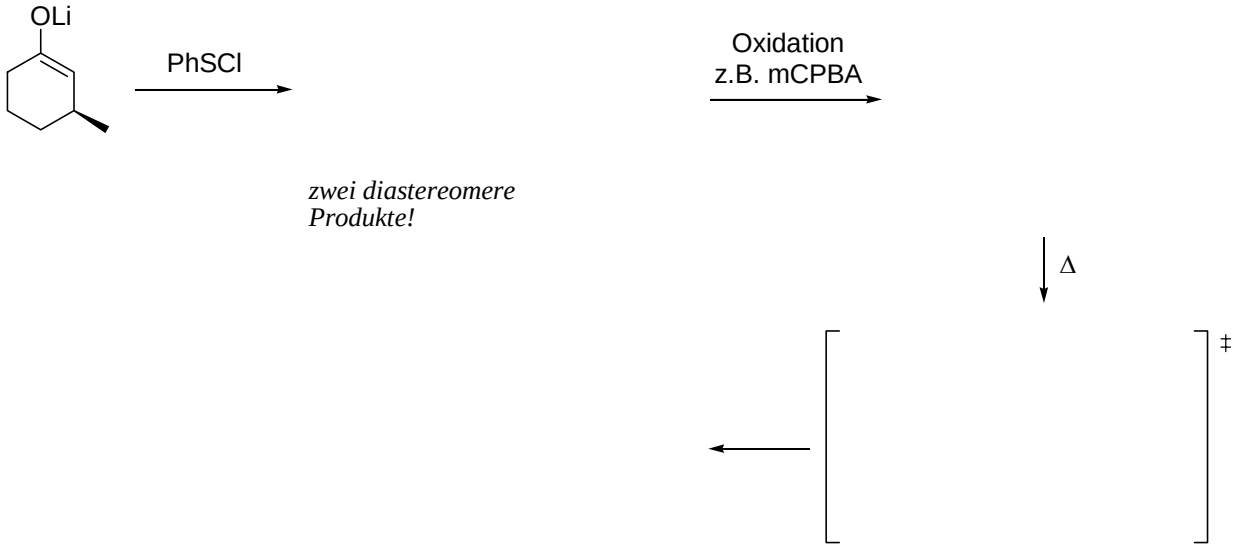
Aufgabe 20 **5 Punkte**

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktionsfolge an uns ergänzen Sie das fehlende Zwischenprodukt. Formulieren Sie den Mechanismus der zweiten Reaktion und beachten Sie die Stereochemie.



Aufgabe 21 **6 Punkte**

Ergänzen Sie im folgenden Reaktionsschema Zwischenstufen und Endprodukt. Beachten Sie die Stereochemie. Im letzten Schritt der Reaktionsfolge reagiert nur eines der diastereomeren Intermediate. Welches? Zeigen Sie den Überganszustand der letzten Reaktion und begründen Sie kurz.

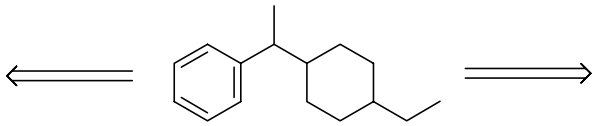


Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

Aufgabe xx **10 Punkte**

Zeigen Sie zwei verschiedene retrosynthetische Zerlegungen des folgenden Zielmoleküls. Geben Sie zu jedem Synthon ein geeignetes Syntheseäquivalent an. Geben Sie jeweils an, durch welche Reaktionsfolge Ihre Syntheseäquivalente in das Zielmolekül überführt werden können (nur Name der Reaktionen oder Schlüsselreagenzien, keine Stereochemie, keine Mechanismen!).

Synthons:



Synthese-äquivalente:

Christgoh

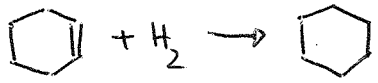
Aufgabe 1 **15 Punkte**

a) Geben sie für die folgenden Bindungen jeweils Bindungsenergie und Bindungslänge an. Einheiten nicht vergessen! ± 5 kcal/mol ± 0.05 Å je Zahlenwert 1 P

C–C 84 kcal/mol 1.53 Å C≡C 200 kcal/mol 1.18 Å

C–H 98 kcal/mol 1.09 Å C=C 148 kcal/mol 1.32 Å

b) Schätzen Sie die Reaktionsenthalpie für die Hydrierung von Cyclohexen ab. Zeigen Sie die Reaktionegleichung und Ihren Rechenweg. BDE H_2 = 104 kcal/mol



gebrochen: C=C, H-H. gebildet: C-C, 2x C-H

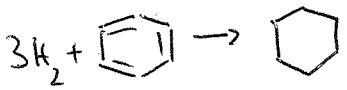
$$-\Delta H = [BDE_{C-C} + 2BDE_{C-H}] - [BDE_{C=C} + BDE_{H-H}] = \cancel{148}\,84 + 98 + 98 - 148 - 104 = 28\ \frac{kcal}{mol}$$

$\Delta H_R = -28\ \frac{kcal}{mol}$

Reaktionsgleichung 1P
Rechnung 2P; falsches Ergebnis, aber Rechenweg richtig 1P

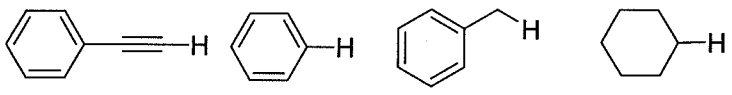
c) Die Hydrierungsenthalpie von Benzol zu Cyclohexan beträgt −49 kcal/mol. Erläutern Sie kurz den Begriff „Resonanzenergie" und schätzen Sie diese für Benzol ab. Zeigen Sie Ihren Rechenweg.

Die Resonanzenergie ist die Differenz zwischen der berechneten Hydrierungsenthalpie eines hypothetischen Cyclohexatriens und der experimentell beobachteten Hydrierungsenthalpie von Benzol } Definition 2P



berechnet: $3 \cdot (-28\ kcal/mol) = -84\ kcal/mol$ (Wert aus 1b))
Resonanzenergie: $-84 - (-49) = -35\ kcal/mol$ } Rechnung 2P

Aufgabe 2 **4 Punkte**



A B C D

a) Ordnen Sie die Verbindungen **A-D** nach steigender Acidität. 2P

D < B < C < A

b) Ordnen Sie die Verbindungen **A-D** nach steigender Bindungsdissoziationsenergie der ausgezeichneten C-H-Bindung. 2P

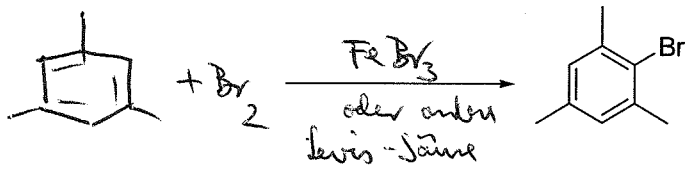
C < D < B < A

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

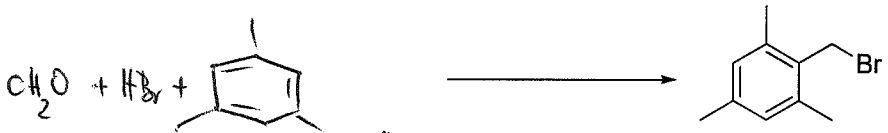
Aufgabe 3 **insgesamt 12 Punkte**

Wie können Sie die folgenden Verbindungen aus einer nichthalogenierten Verbindung einfach darstellen? Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Reagenzien und Reaktionsbedingungen. Beachten Sie wo nötig die Stereochemie

a) 2 Punkte

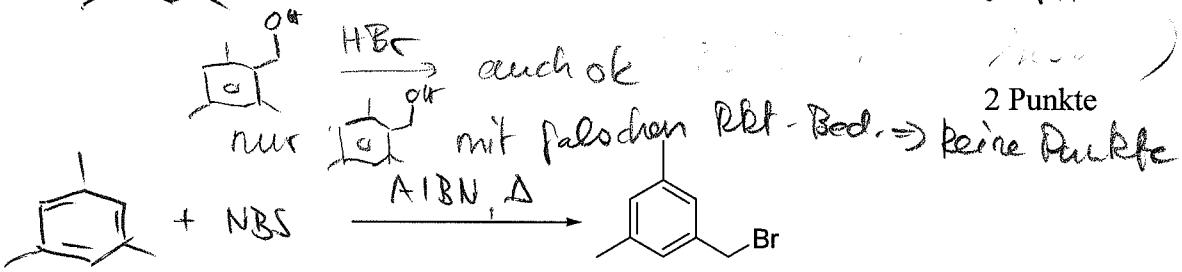


b) 2 Punkte

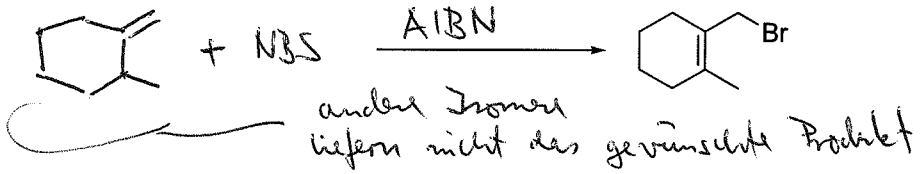


nicht radikalisch!!

c) 2 Punkte

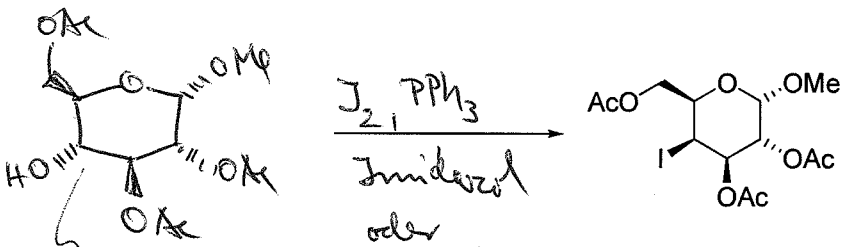


d) 2 Punkte



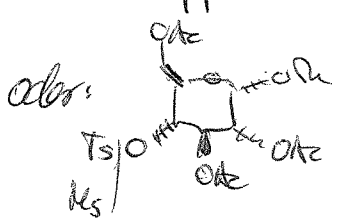
e) 2 Punkte

f) 2 Punkte



falsche Stereochemie

– 1P



eig. richtig, aber wg. Alternativedukt hier vernachlässigbar

richtiges Edukt / falsche Reagenzien

①

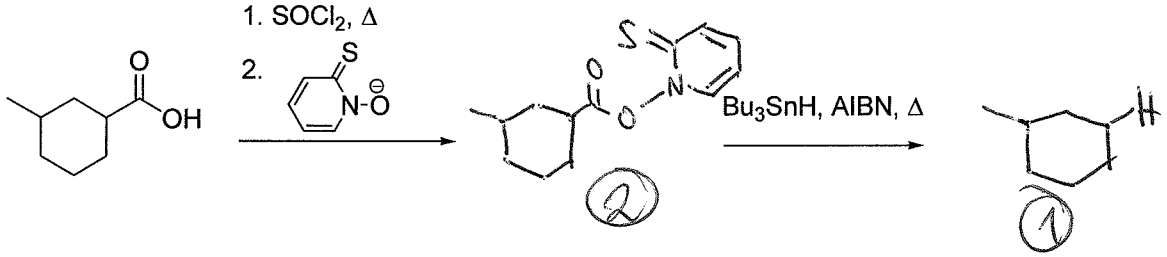
falsches Edukt / richtige Reagenzien

0 Punkte

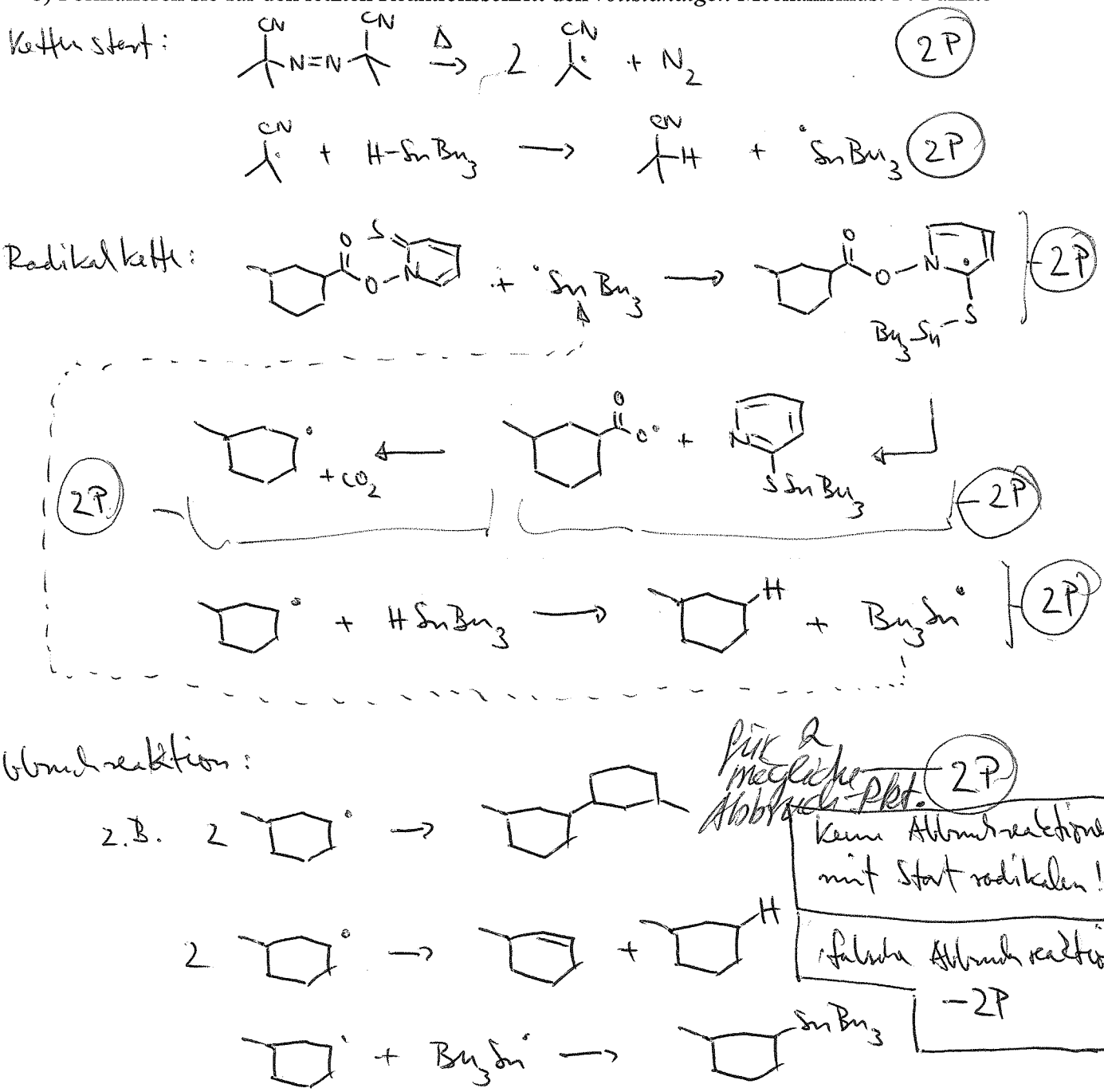
Stempfle

Aufgabe 4 **insgesamt 18 Punkte**

a) Geben Sie die Hauptprodukte der folgenden Reaktionen an. 3 Punkte



b) Formulieren sie für den letzten Reaktionsschritt den *vollständigen* Mechanismus. 14 Punkte



c) Wie heißt diese Reaktionssequenz? 1 Punkt

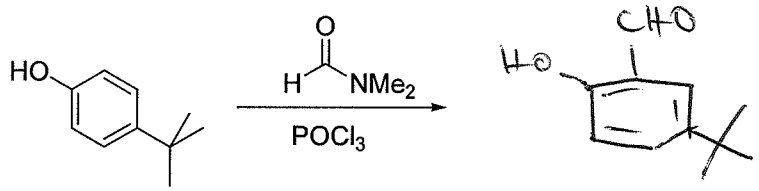
Barton-Decarboxylierung (auch: "Barton-McCombie-Rkt" oder "Decarboxylierung")

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

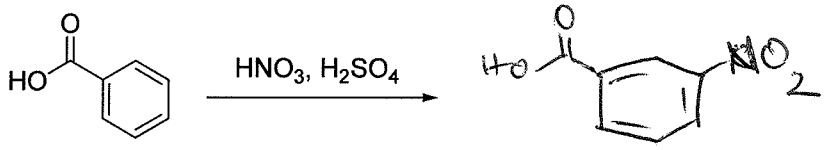
Aufgabe 5 **insgesamt 9 Punkte**

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

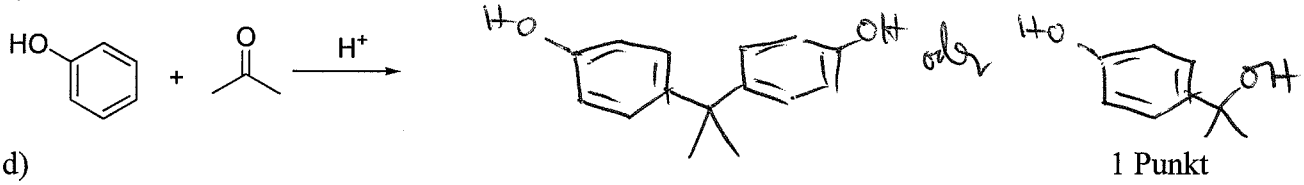
a) 1 Punkt



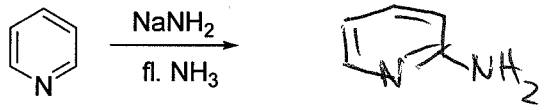
b) 1 Punkt



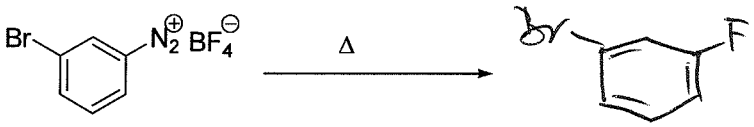
c) 1 Punkt



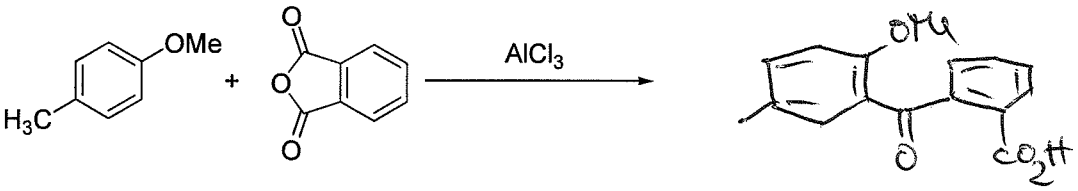
d) 1 Punkt



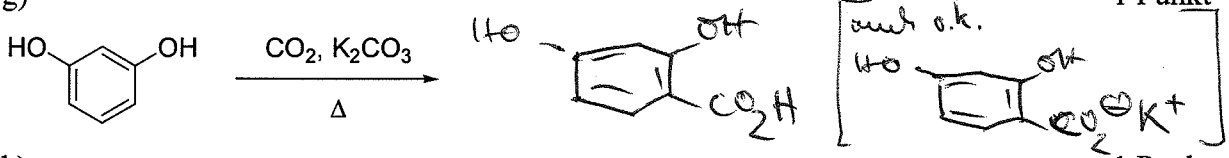
e) 1 Punkt



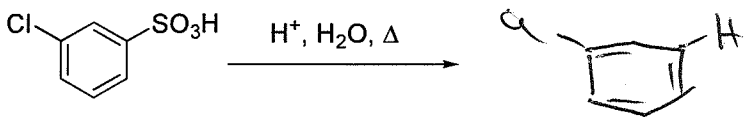
f) 1 Punkt



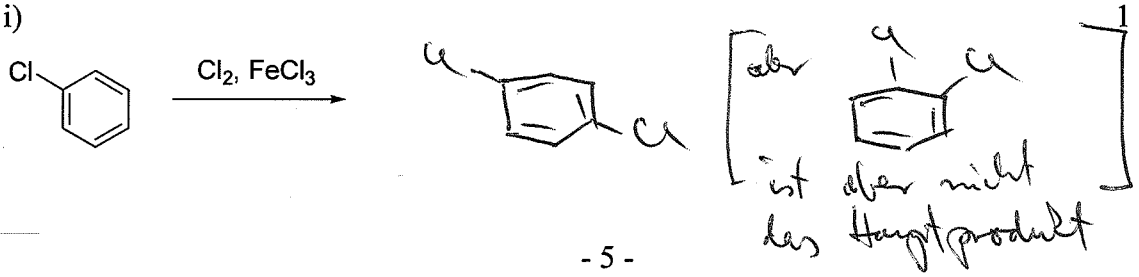
g) 1 Punkt



h) 1 Punkt



i) 1 Punkt

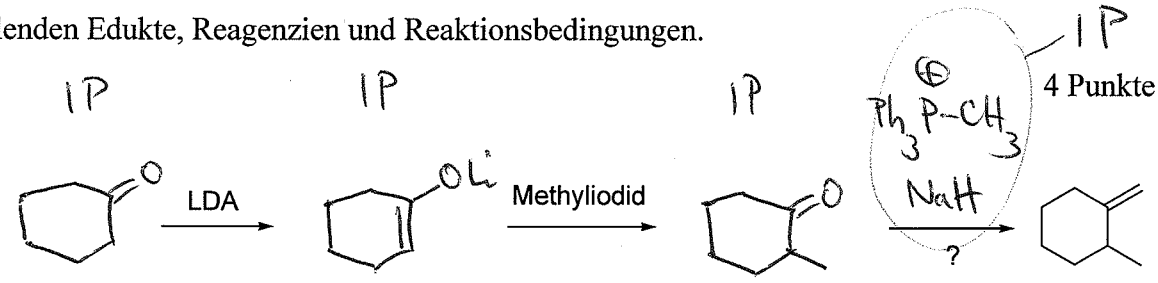


Christoph

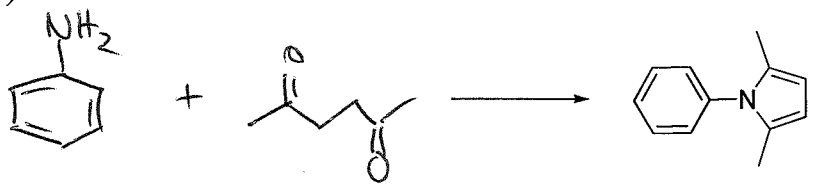
Aufgabe 6 **insgesamt 12 Punkte**

Geben Sie für die folgenden Verbindungen geeignete Darstellungsverfahren an (keine reine Umwandlung funktioneller Gruppen!). Ergänzen Sie in den folgenden Reaktionsschemata die fehlenden Edukte, Reagenzien und Reaktionsbedingungen.

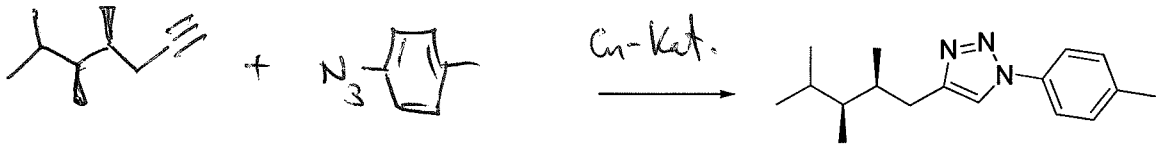
a) 4 Punkte



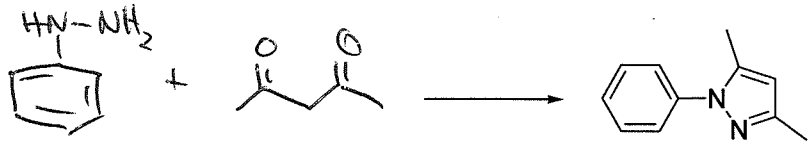
b) 2 Punkte



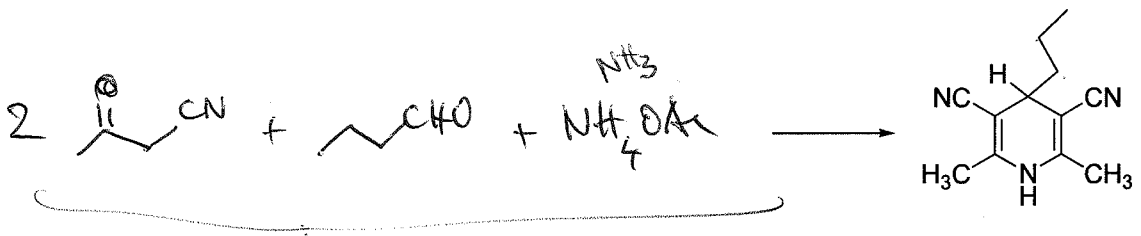
c) 2 Punkte



d) 2 Punkte



e) 2 Punkte

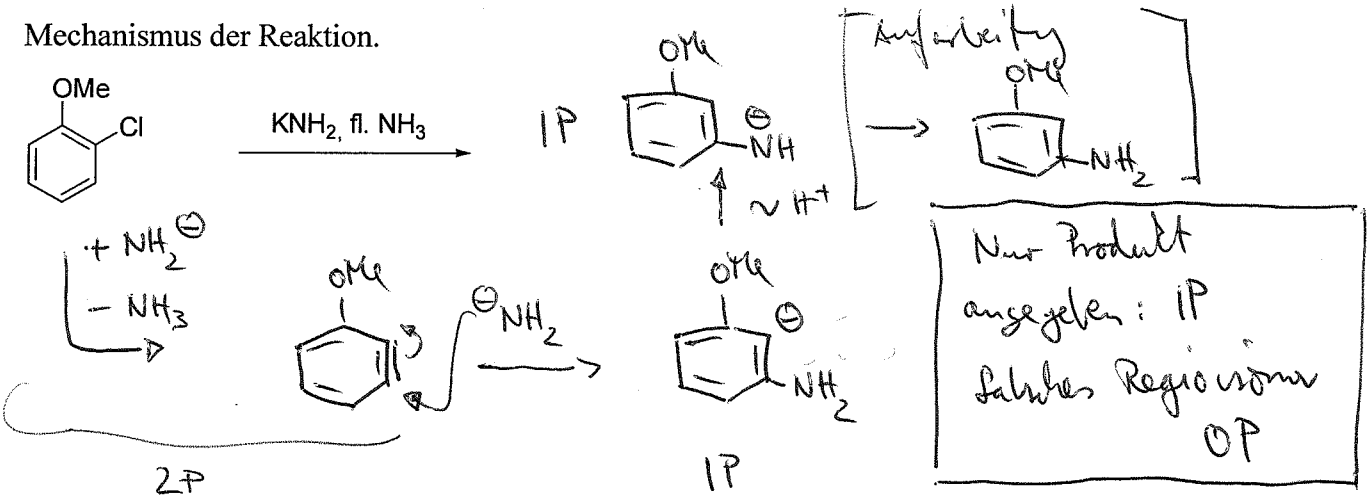


ein Edukt fehlt: 1P
zwei Edukte fehlen: 0P

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

Aufgabe 7 **4 Punkte**

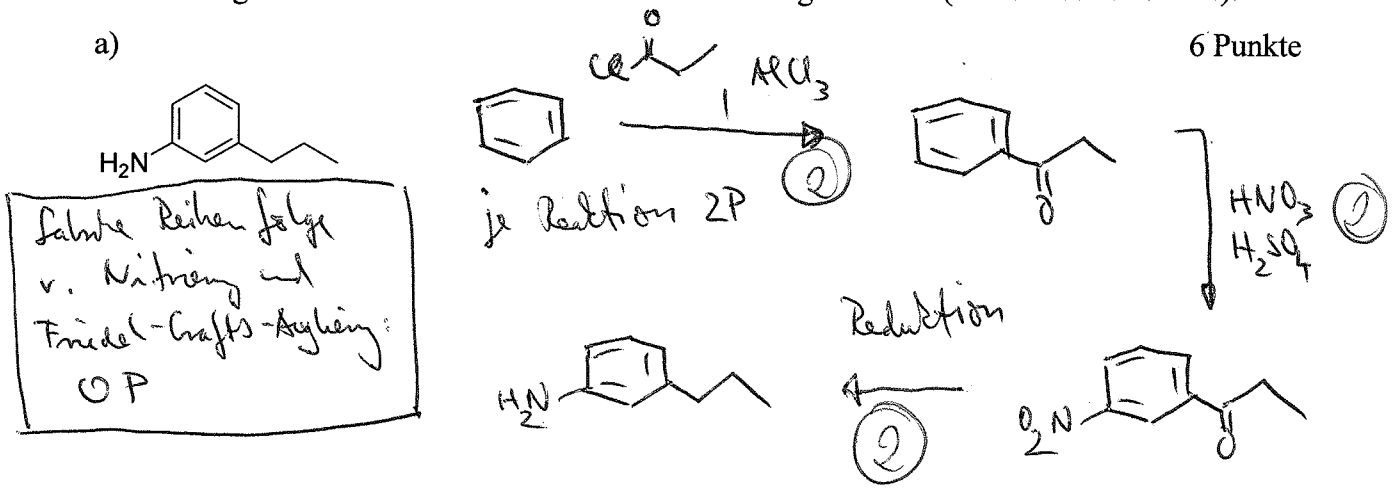
Geben Sie das Hauptprodukt der folgenden Umsetzung an. Formulieren Sie den vollständigen Mechanismus der Reaktion.



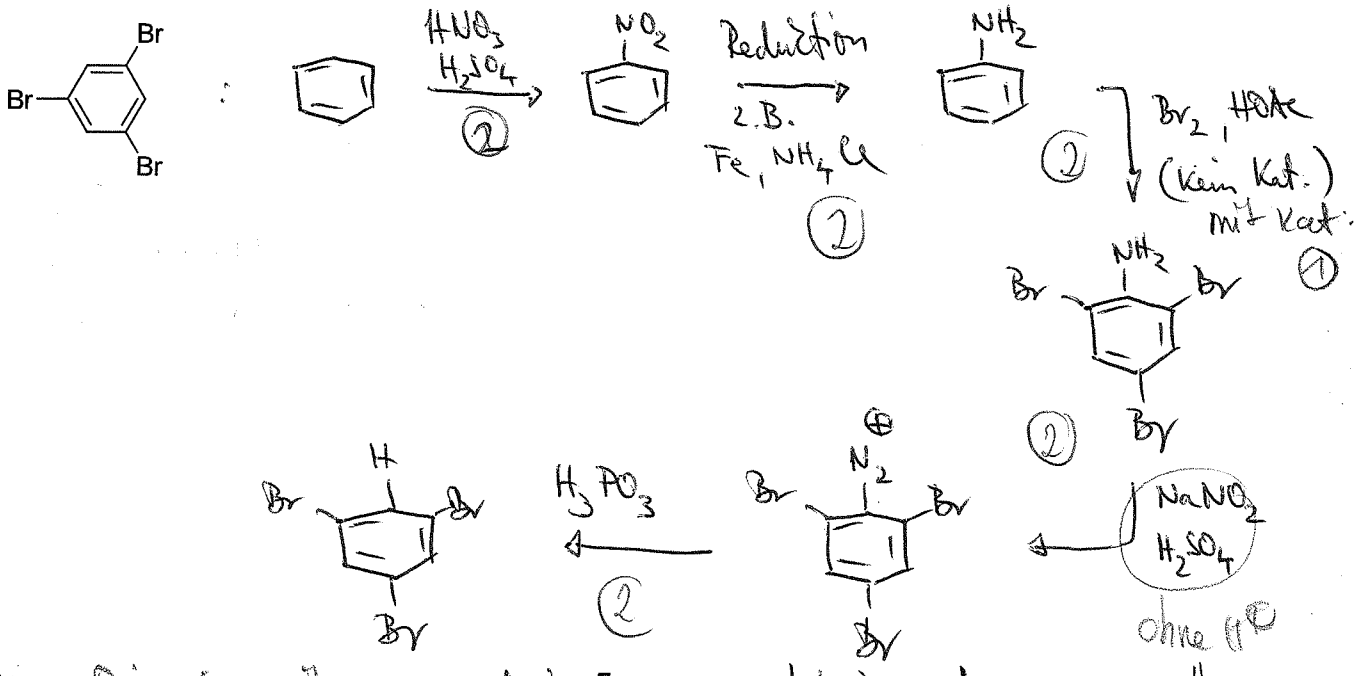
Aufgabe 8 **insgesamt 16 Punkte**

Entwerfen Sie kurze, selektive Synthesen ausgehend von Benzol für die folgenden Verbindungen. Geben Sie die Zwischenstufen und Reagenzien an (keine Mechanismen!).

a) 6 Punkte



b) 10 Punkte



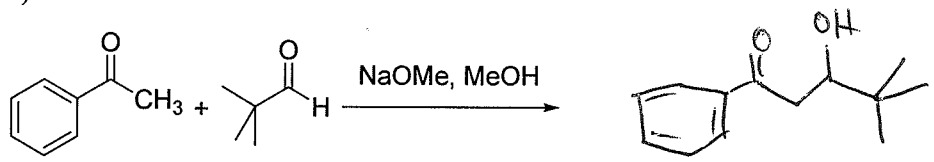
wenn Prinzip mit o,p-dirigierender + aktivierender Gruppe nicht erkannt wurde, keine folgerichtig-Punkte

Studente

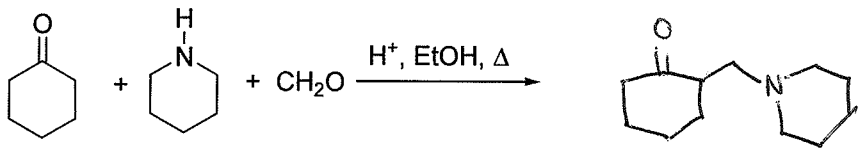
Aufgabe 9 **insgesamt 18 Punkte**

Geben Sie jeweils das Hauptprodukt der folgenden Umsetzungen an.

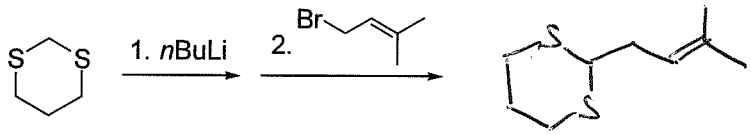
a) 2 Punkte



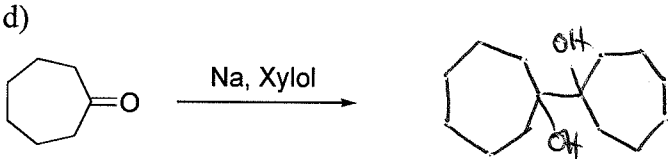
b) 2 Punkte



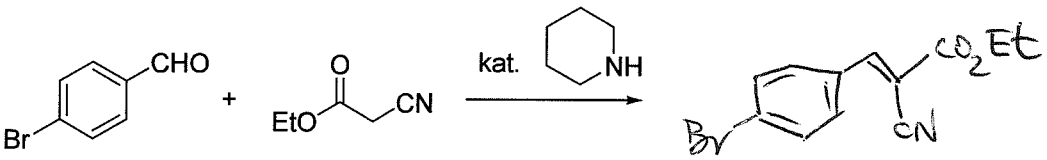
c) 2 Punkte



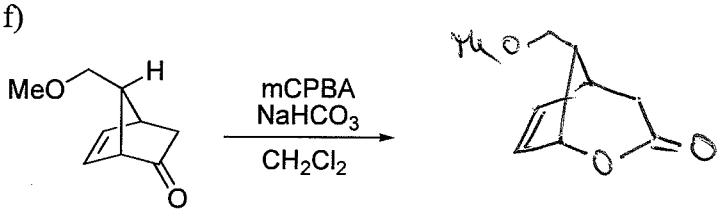
d) 2 Punkte



e) 2 Punkte



f) 2 Punkte

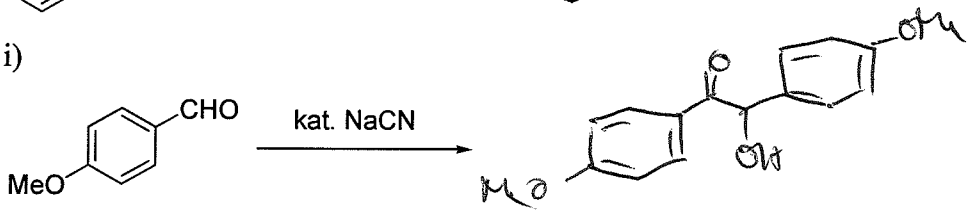


keine Epoxidierung!

g) 2 Punkte

h) 2 Punkte

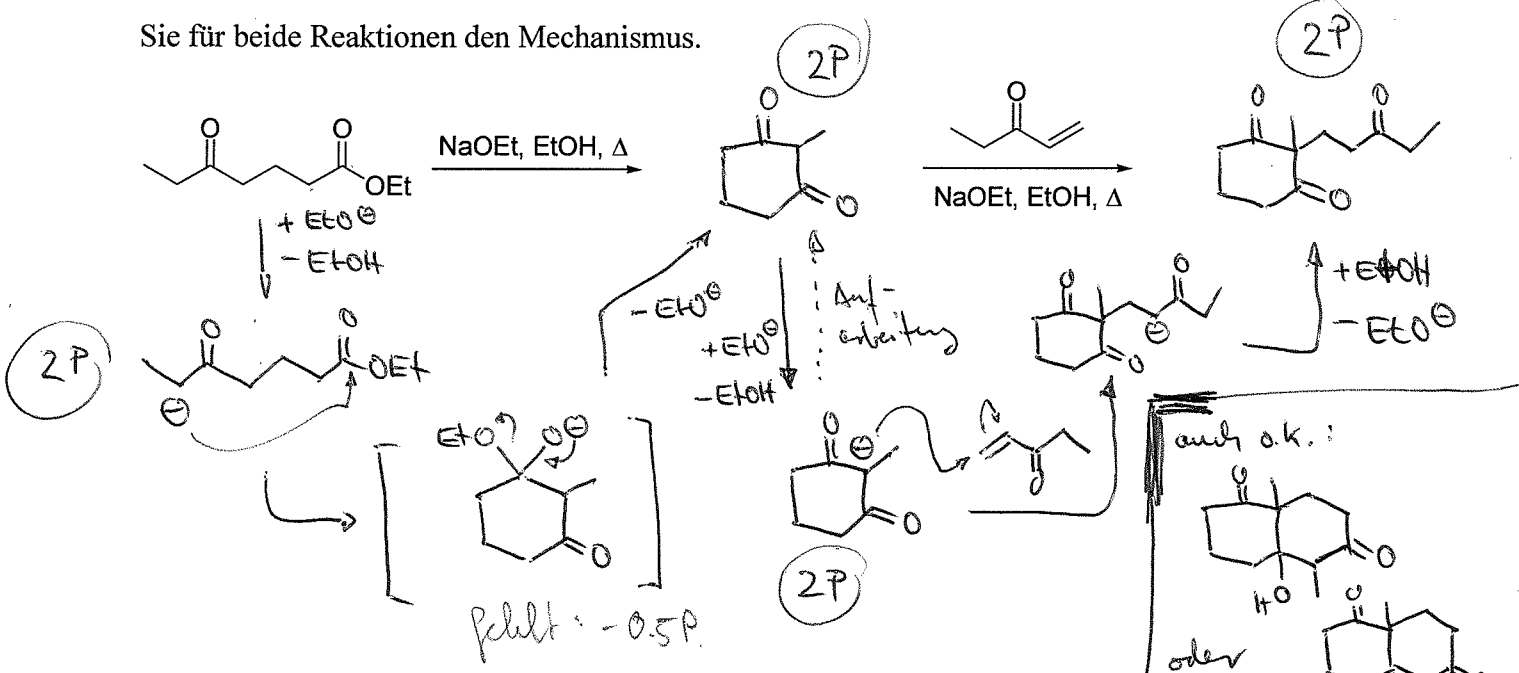
i) 2 Punkte



Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

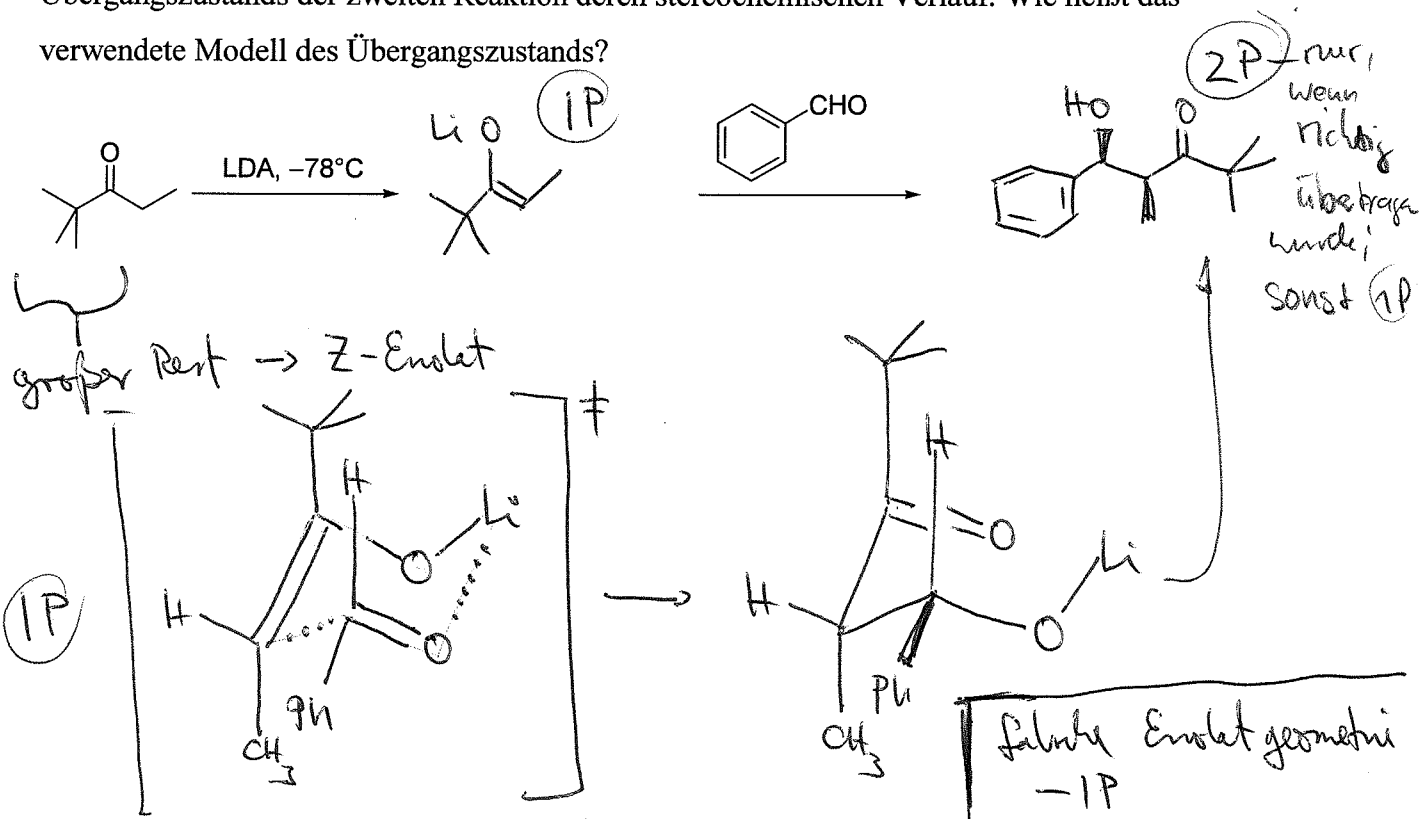
Aufgabe 10 **8 Punkte**

Ergänzen Sie im folgenden Reaktionsschema das Zwischen- und Hauptprodukt. Formulieren Sie für beide Reaktionen den Mechanismus.



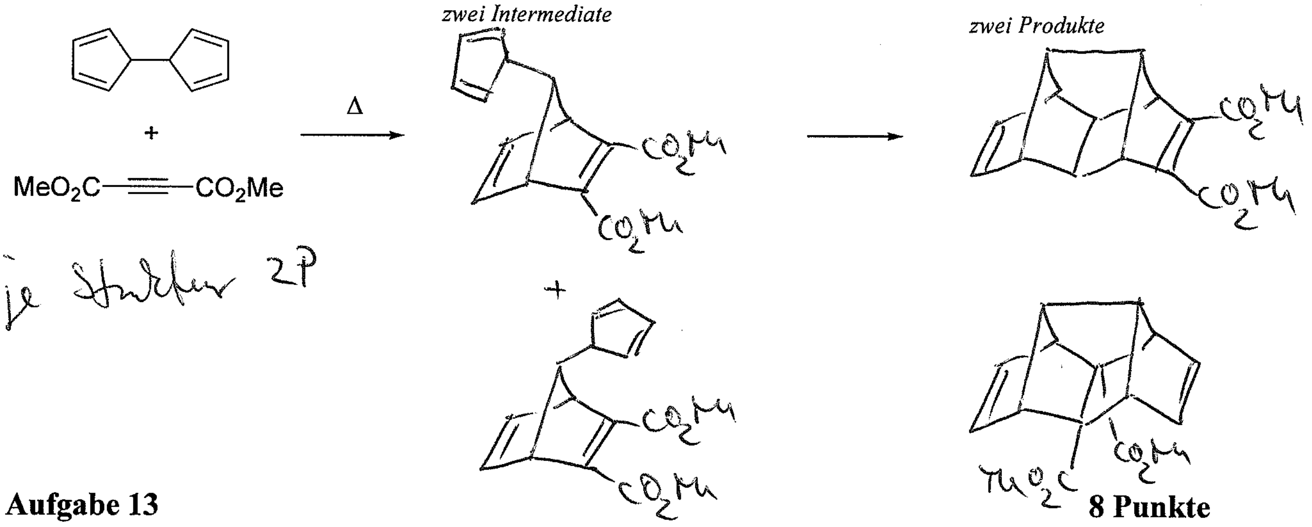
Aufgabe 11 **5 Punkte**

Was ist das Produkt der folgenden Reaktionsfolge? Beachten Sie die Stereochemie. Ergänzen Sie das fehlende Intermediat. Zeigen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands der zweiten Reaktion deren stereochemischen Verlauf. Wie heißt das verwendete Modell des Übergangszustands?



Aufgabe 12 **8 Punkte**

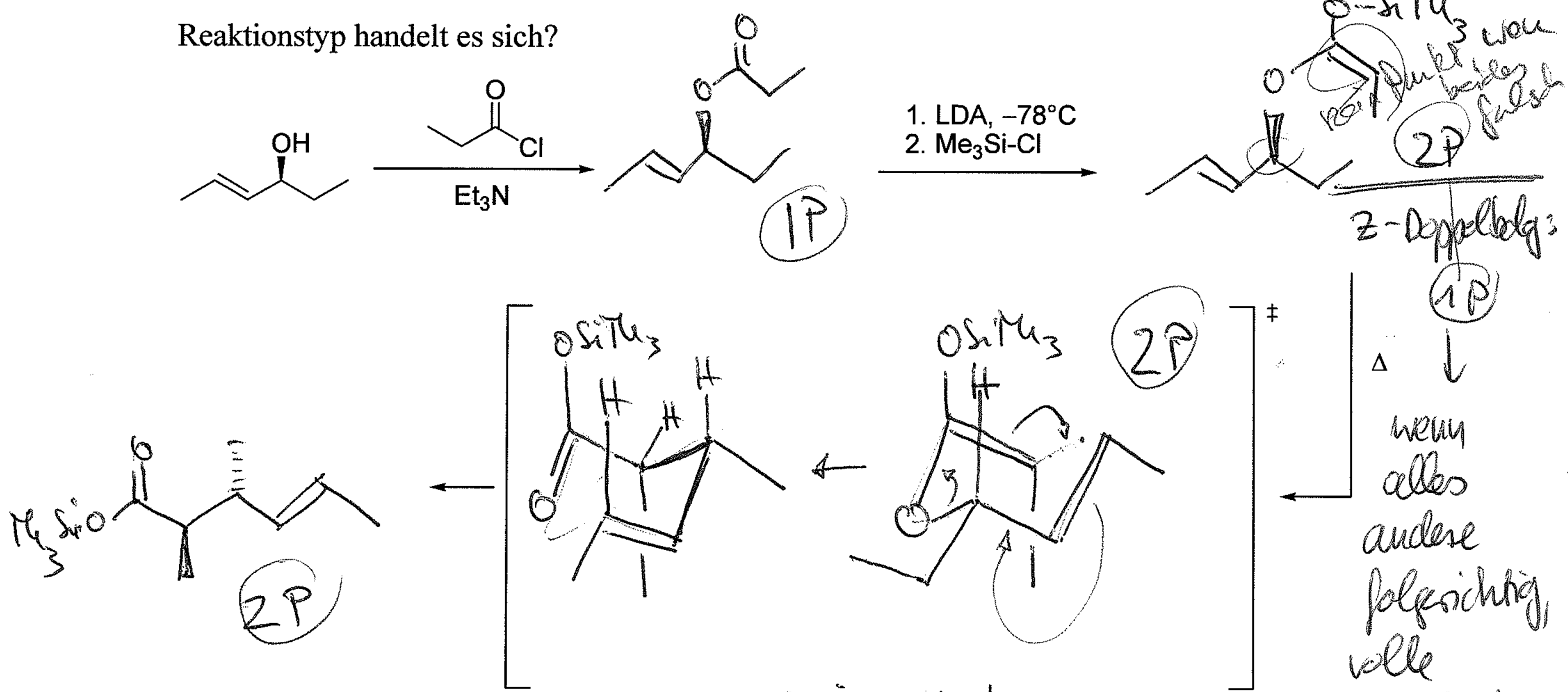
Ergänzen Sie im folgenden Reaktionsschema die fehlenden Intermediate und die beiden Produkte.



je Struktur 2P

Aufgabe 13 **8 Punkte**

Was ist das Produkt der folgenden Reaktionssequenz? Beachten Sie die Stereochemie. Ergänzen Sie die fehlenden Intermediate. Zeigen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands der letzten Reaktion deren stereochemischen Verlauf. Um was für einen Reaktionstyp handelt es sich?



Ireland-Claisen-Umlagerung oder [3,3]-sigmatrope Umlagerung } 1P

wenn alles andere folgerichtig, volle Punktzahl auf den Rest

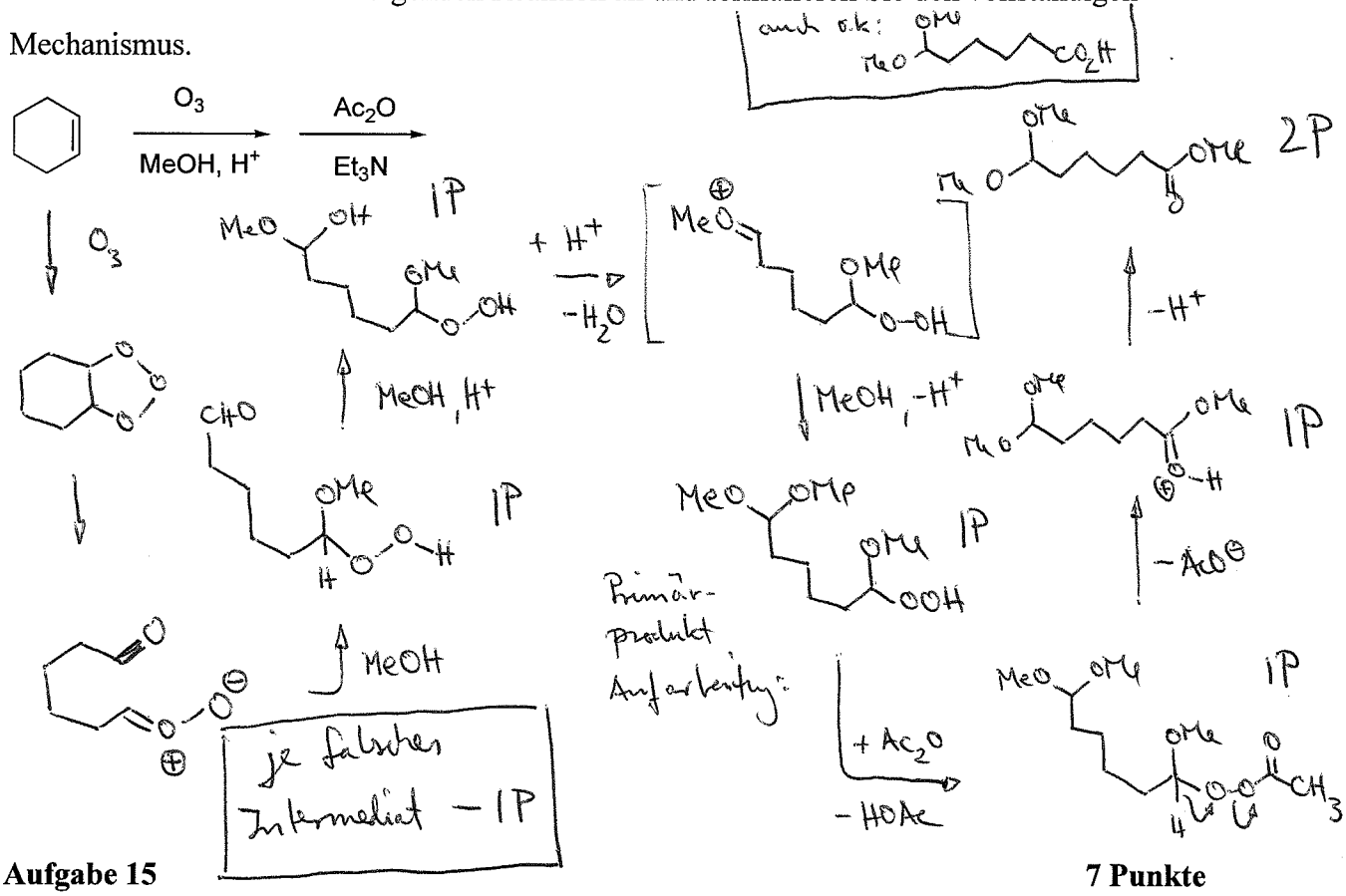
falsche Stereochemie je −1P

Christoph

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

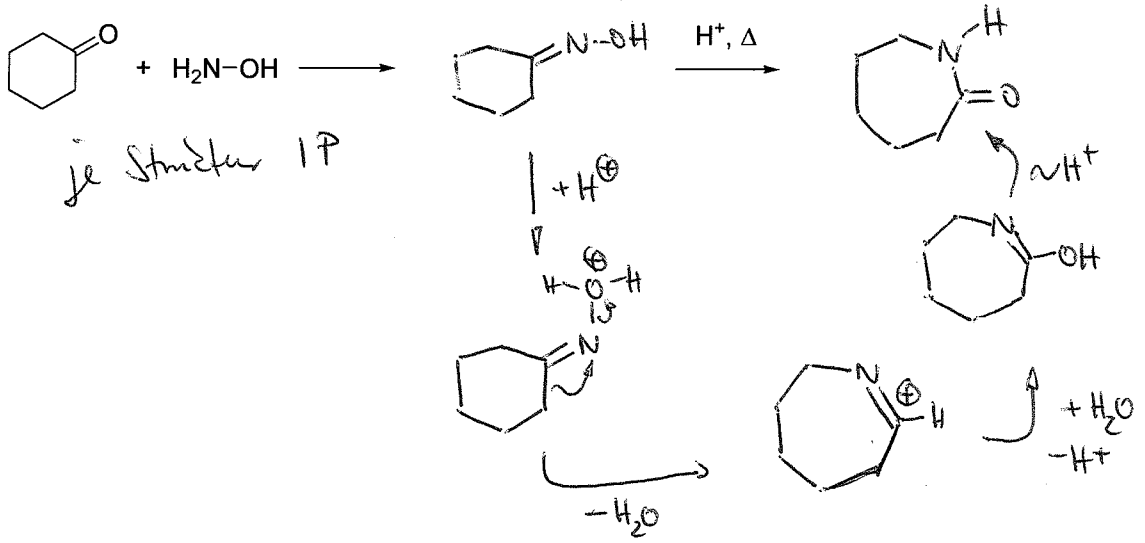
Aufgabe 14 **10 Punkte**

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an und formulieren Sie den vollständigen Mechanismus.



Aufgabe 15 **7 Punkte**

a) Ergänzen Sie im foolgenden Reaktionsschema das Zwischen- und Endprodukt.
Formulieren Sie den Mechanismus der zweiten Reaktion. 5 Punkte



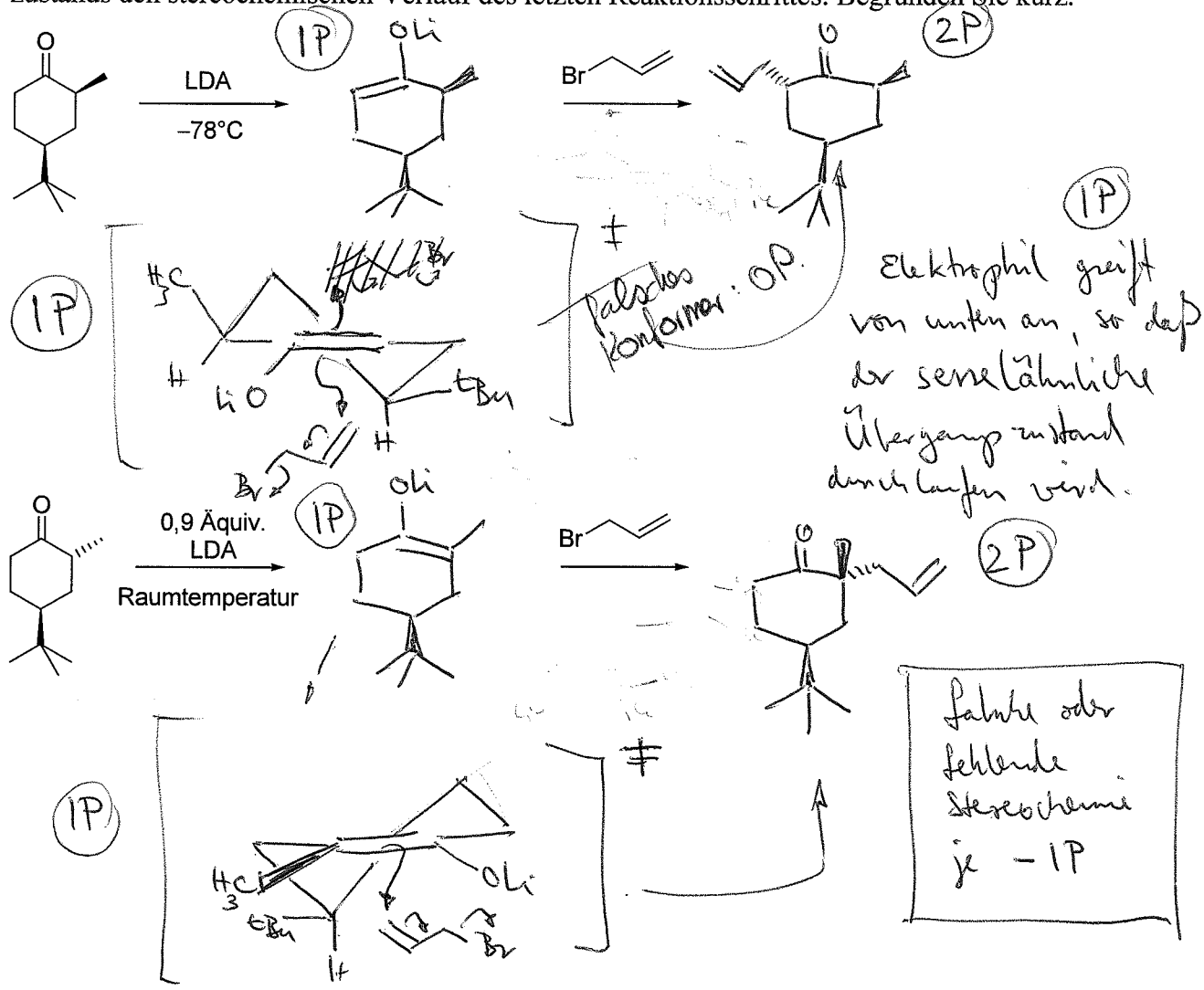
b) Wie heißt der zweite Reaktionsschritt Beckmann-Umlagerung 1 Punkt

c) Wozu wird das Produkt im großen Umfang verwendet? 1 Punkt
Polyamidsynthese, Perlon, Kunstfasern...

Swantje

Aufgabe 16 **9 Punkte**

Geben Sie die fehlenden Zwischen- und Endprodukte der folgenden Reaktionsfolgen an. Beachten Sie die Stereochemie. Zeigen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands den stereochemischen Verlauf des letzten Reaktionsschrittes. Begründen Sie kurz.



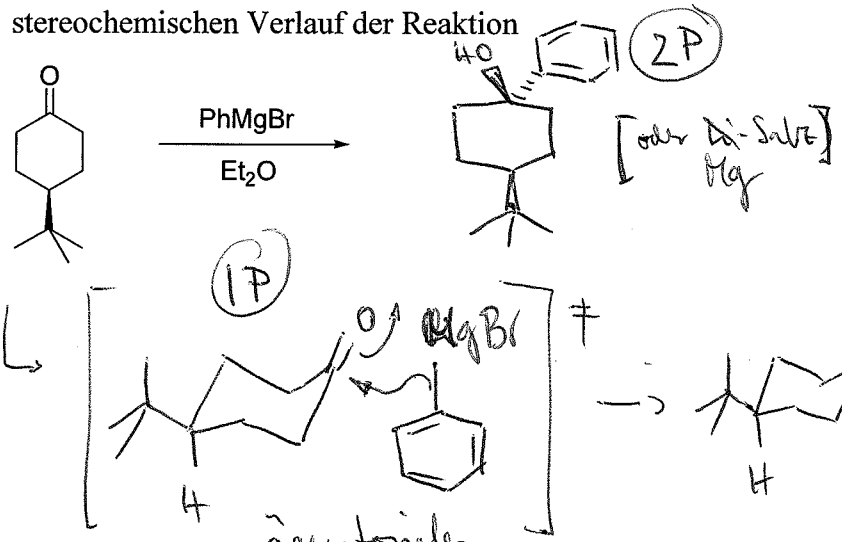
falsches Konformer: OP.

Elektrophil greift von unten an, so dass der seresähnliche Übergangszustand durchlaufen wird.

falsche oder fehlende Stereochemie je −1P

Aufgabe 17 **3 Punkte**

Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktion an. Beachten Sie die Stereochemie. Begründen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands den stereochemischen Verlauf der Reaktion



[oder Di-Solv Mg]

falsche Stereochemie −1P

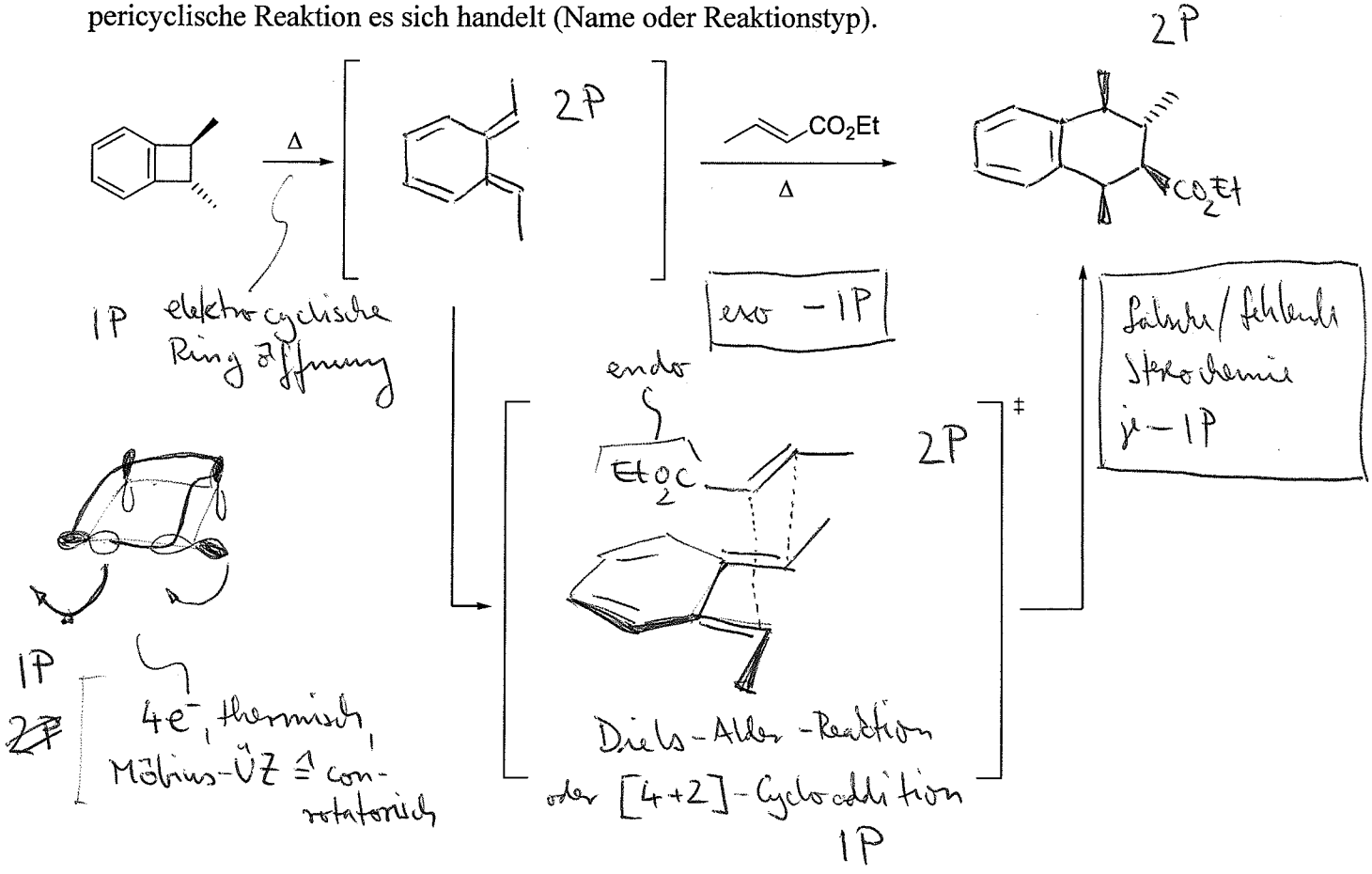
äquatorialer Angriff d. Nucleophils

Christoph

Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

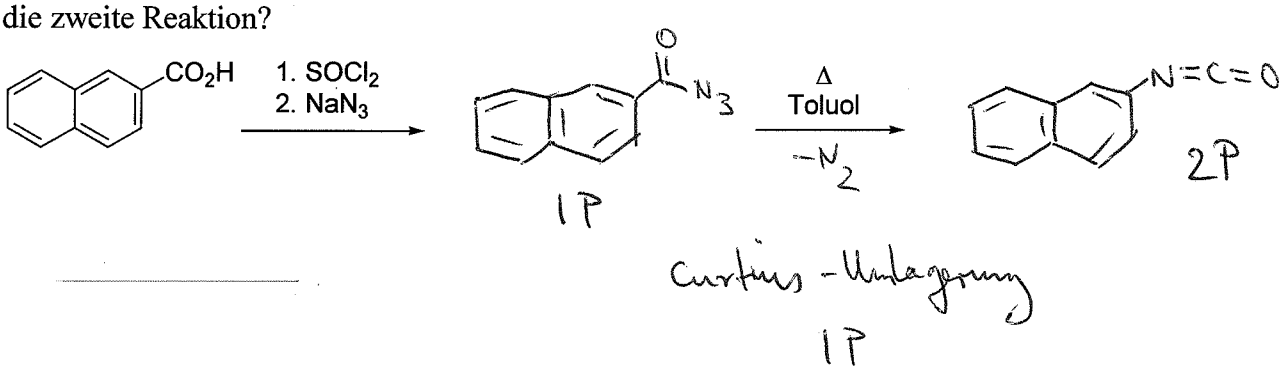
Aufgabe 18 **9 Punkte**

Geben Sie das Intermediat und Produkt der gezeigten Reaktionsfolge an. Beachten Sie die Stereochemie. Begründen Sie kurz (3 Stichworte) den stereochemischen Verlauf der ersten Reaktion. Zeigen Sie durch eine geeignete Darstellung des Übergangszustands der zweiten Reaktion deren stereochemischen Verlauf. Geben Sie jeweils an, um was für eine pericyclische Reaktion es sich handelt (Name oder Reaktionstyp).



Aufgabe 19 **4 Punkte**

Geben Sie das Zwischenprodukt und Endprodukt der gezeigten Reaktionsfolge an. Wie heißt die zweite Reaktion?

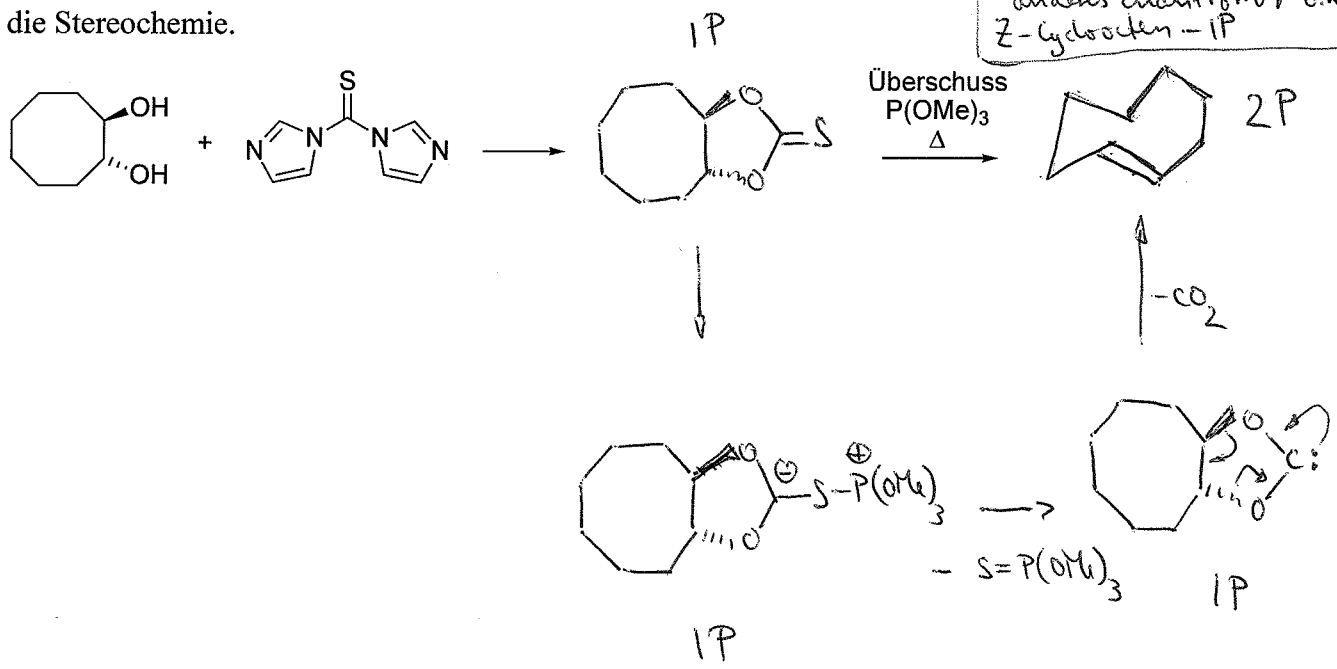


Christoph

Aufgabe 20 **5 Punkte**

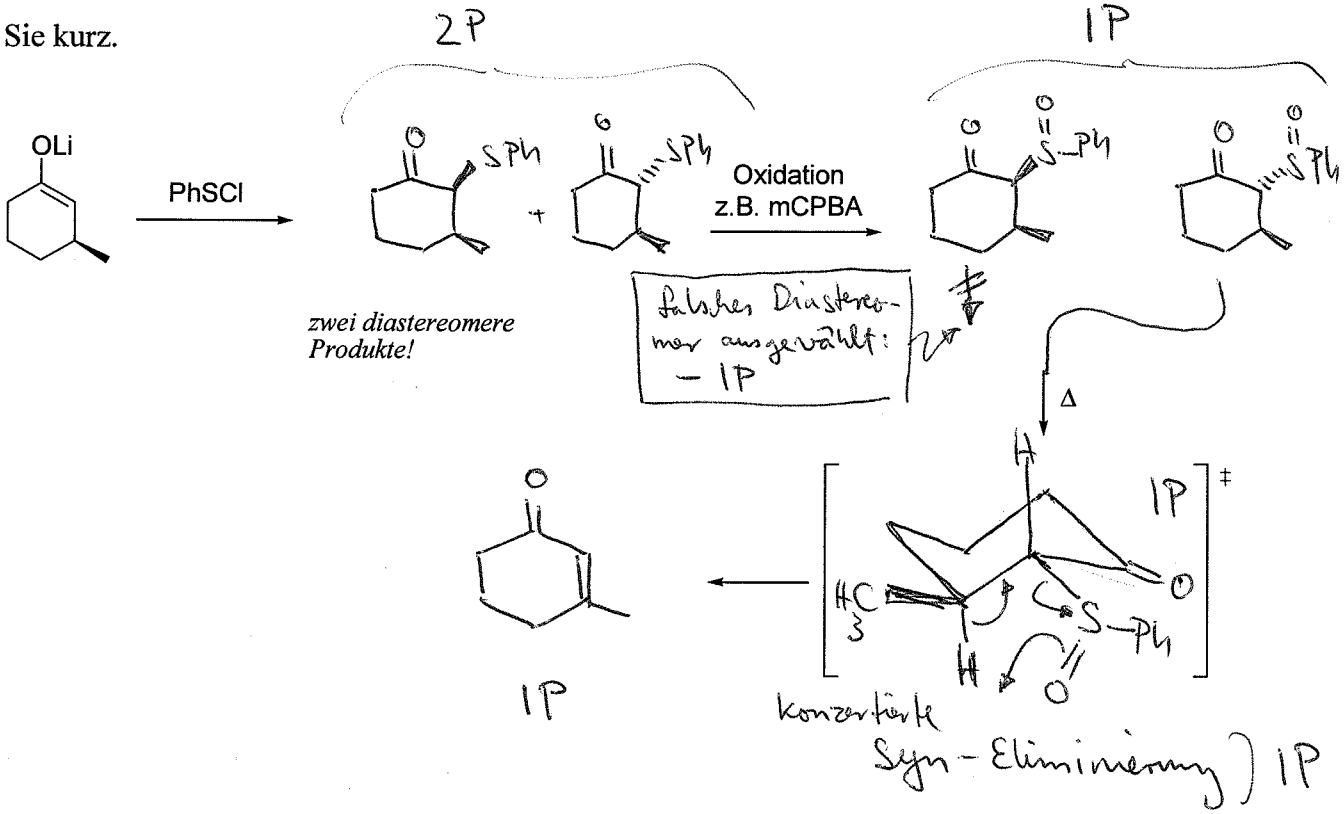
Geben Sie das Produkt der folgenden Reaktionsfolge an uns ergänzen Sie das fehlende Zwischenprodukt. Formulieren Sie den Mechanismus der zweiten Reaktion und beachten Sie die Stereochemie.

anderes Enantiomer o.k.
Z-Cyclooctan – 1P



Aufgabe 21 **6 Punkte**

Ergänzen Sie im folgenden Reaktionsschema Zwischenstufen und Endprodukt. Beachten Sie die Stereochemie. Im letzten Schritt der Reaktionsfolge reagiert nur eines der diastereomeren Intermediate. Welches? Zeigen Sie den Übergangszustand der letzten Reaktion und begründen Sie kurz.



ccf

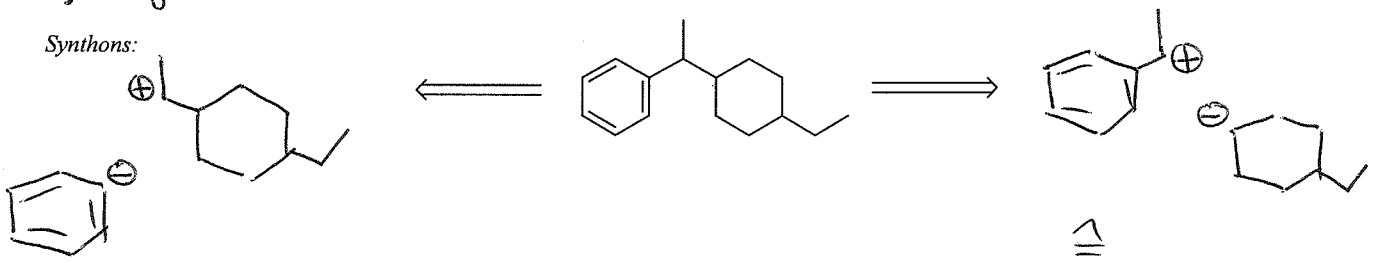
Bitte wiederholen Sie hier noch einmal Ihren Namen: .....

Aufgabe xx **10 Punkte**

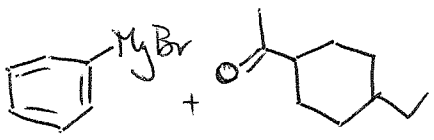
Zeigen Sie zwei verschiedene retrosynthetische Zerlegungen des folgenden Zielmoleküls. Geben Sie zu jedem Synthon ein geeignetes Syntheseäquivalent an. Geben Sie jeweils an, durch welche Reaktionsfolge Ihre Syntheseäquivalente in das Zielmolekül überführt werden können (nur Name der Reaktionen oder Schlüsselreagenzien, keine Stereochemie, keine Mechanismen!).

z.B. je Synthon-Paar 2P

Synthons:



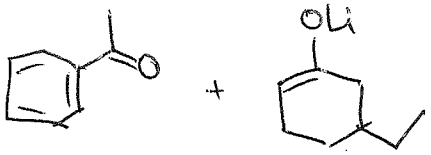
Synthese-äquivalente:



je passendes Synthese-äquivalent Paar 2P

1. grignard Add'n
2. Reduktion
   z.B. H_2, Pd/C

} plausible Reaktionsfolge zum Produkt +1P



1. Enolat Add'n
2. Reduktion
3. Deoxygenierung
   z.B.
   Wolff-Kishner

keine Friedel-Crafts-Alkylierung!!

Grundsätzlich:
Wenn irgendwo eine zusätzliche falsche Lösung angeboten wird, wird immer der entsprechende Aufgabenteil als falsch gewertet!